

## Resum

El nitrogen i el fòsfor són dos elements essencials per a la supervivència dels éssers vius. Actualment, el fòsfor és un recurs limitat degut a la sobreexplotació de roca fosfàtica de qualitat per a la producció de fertilitzants. En un futur, això suposarà un elevat increment dels preus; aquesta situació es farà més insostenible a mesura que augmenti la població.

D'altra banda, l'excés d'aquests nutrients a l'aigua per l'aplicació excessiva de fertilitzants al sòl, està provocant problemes d'eutrofització, baixant dràsticament la qualitat de l'aigua disponible. Per tant, és necessari desenvolupar noves tècniques en el tractament d'aigües residuals, que permetin eliminar i recuperar alhora l'amoni i el fòsfor, cercant la possibilitat de disminuir l'explotació de roca fosfàtica actual i reduint l'impacte ambiental que suposa l'excés d'amoni i fosfat al medi.

En aquest projecte s'ha estudiat a escala de laboratori l'eliminació i recuperació d'amoni i de fosfat, precipitant estruvita mitjançant òxid de magnesi i zeolites de Na i de K en un reactor Batch.

S'han realitzat un total de sis experiments, en els quals s'han modificat diversos paràmetres, com l'ordre d'abocament dels reactius al reactor, el pH de treball, l'estequiometria de la reacció i l'ús de diferents zeolites com adsorbents d'amoni. S'ha avaluat la influència de la presència del catió calci, que a elevades concentracions respecte l'amoni, perjudica per complert la formació d'estruvita.

Finalment, amb l'estudi dels sòlids decantats al reactor s'ha determinat que, malgrat les modificacions realitzades a les condicions experimentals, no s'ha aconseguit en cap cas precipitar cristalls d'estruvita. Tot i així, les concentracions d'amoni i fosfat s'han reduït de forma considerable, i s'ha pogut recuperar el fòsfor com a precipitat de fosfat de calci i magnesi. S'hauria d'estudiar la viabilitat d'aquests precipitats com a fertilitzant, però l'absència d'amoni en la seva composició suposa un important inconvenient. Tanmateix, la recuperació del fòsfor en forma de precipitat podria contribuir a la reducció de producció de roca fosfàtica, i l'alt percentatge d'eliminació d'amoni i fosfats a la promoció d'aquest mètode com a una alternativa més sostenible amb el medi ambient.





# Sumari

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI</b>	<b>4</b>
<b>GLOSSARI</b>	<b>12</b>
<b>PREFACI</b>	<b>14</b>
Origen del projecte .....	14
Motivació .....	14
<b>INTRODUCCIÓ</b>	<b>16</b>
Objectius del projecte .....	16
Abast del projecte .....	16
<b>4. ESTAT DE L'ART</b>	<b>18</b>
4.1. El fòsfor .....	18
4.1.1. Pic de fòsfor .....	19
4.2. El nitrogen .....	21
4.3. Fòsfor i nitrogen a les aigües residuals .....	22
4.4. Eutrofització .....	26
4.5. Tecnologies d'eliminació i/o recuperació d'amoni i fosfats .....	27
4.5.1. Precipitació química .....	28
4.5.1.1. Precipitació i/o cristal·lització d'estruvita a un reactor Batch .....	28
4.5.2. Adsorció .....	29
<b>5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
5.1. Material de laboratori .....	31
5.2. Condicionament de l'aigua de treball .....	36
5.3. Procediment experimental .....	37
5.3.1. Condicions d'operació .....	37
5.3.2. Reactius .....	37
5.3.3. Primera part experimental: variació d'ordre dels reactius dins del reactor .....	38
5.3.4. Segona part experimental: variació de la relació estequiomètrica .....	39
5.4. Anàlisi de mostres .....	41
5.4.1. Determinació de fosfat per espectrofotometria .....	41
5.4.2. Determinació de cations i anions per Cromatografia líquida .....	42
5.4.3. Valoració del bicarbonat .....	44
5.5. Anàlisi dels sòlids .....	44
5.5.1. Microscopi electrònic de rastreig .....	44

5.5.2. Fluorescència d'energia dispersiva de Raigs X .....	45
5.5.3. Difracció per Raigs X .....	45
<b>6. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....</b>	<b>46</b>
6.1. Caracterització dels adsorbents .....	46
6.2. Mecanismes d'adsorció .....	48
6.3. Mecanismes de precipitació .....	49
6.4. Eliminació simultània de concentracions d'amoni i fosfat d'una aigua residual dins d'un reactor Batch.....	49
6.4.1. Variació d'ordre dels reactius dins del reactor .....	49
6.4.2. Efecte del pH en l'eliminació d'amoni i fosfat.....	51
6.4.3. Efecte de la variació de l'estequiometria a la reacció.....	55
6.4.3.1. Variació de la concentració inicial de fosfats a l'aigua problema.....	55
6.4.3.2. Eficiència en l'eliminació d'amoni amb dues zeolites sòdiques diferents ..	56
6.4.4. Optimització del procés.....	58
6.4.5. Efecte d'altres espècies presents a l'aigua .....	61
6.4.5.1. Interferències del calci en la formació d'estruvita .....	61
6.4.5.2. Participació dels ions carbonat i bicarbonat en la formació d'estruvita ..	63
6.5. Caracterització dels sòlids .....	65
<b>7. ESTUDI ECONÒMIC .....</b>	<b>71</b>
7.1. Equips .....	71
7.2. Material de laboratori .....	72
7.3. Reactius .....	72
7.4. Personal.....	73
7.5. Anàlisi de les mostres sòlides .....	73
7.6. Altres .....	73
7.7. Cost total del projecte .....	74
<b>8. IMPACTE AMBIENTAL .....</b>	<b>75</b>
8.1. Residus generats al laboratori.....	75
8.2. Impacte a escala mundial .....	75
<b>9. CONCLUSIONS .....</b>	<b>77</b>
<b>10. AGRAÏMENTS .....</b>	<b>79</b>
<b>11. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>81</b>





## Índex de figures

Figura 1: Corba Pic de fòsfor indicant un pic de producció al 2033 .....	20
Figura 2: Esquema d'una EDAR convencional .....	24
Figura 3: Reaccions d'oxidació (nitrificació) i reducció (desnitrificació) que tenen lloc en el procés de tractament NDN .....	25
Figura 4: Estructura tridimensional de la zeolita .....	30
Figura 5: Formula química general desenvolupada de la zeolita .....	30
Figura 6: Reactor utilitzat per l'estudi d'eliminació i recuperació d'amoni i fosfat com a estruvita .....	32
Figura 7: Esquema del reactor utilitzat al laboratori .....	33
Figura 8: Agitador utilitzat al laboratori .....	34
Figura 9: Bomba peristàltica utilitzada al laboratori .....	34
Figura 10: Muntatge de bomba peristàltica (esquerra) i controlador de pH (dreta) .....	35
Figura 11: Xeringa utilitzada al laboratori per extreure mostres .....	35
Figura 12: Recta de calibrat de fosfat .....	42
Figura 13: Aparell de cromatografia utilitzat al laboratori .....	43
Figura 14: Color de la mostra abans (esquerra) i després (dreta) de la valoració .....	44
Figura 15: Difracció de Raigs X de NaP-P1 del CSIC .....	46
Figura 16: Difracció de Raigs X de NaP de IQE .....	47
Figura 17: Difracció de Raigs X de 3AH-38 de IQE .....	48
Figura 18: Concentració de fosfat i evolució del pH en funció del temps .....	51
Figura 19: Concentració d'amoni i evolució del pH en funció del temps.....	52
Figura 20: Concentracions dels cations calci i magnesi i evolució del pH en funció del temps .....	53
Figura 21: Concentracions dels cations en funció del temps .....	54



Figura 22: Concentracions dels anions en funció del temps .....	55
Figura 23: Concentracions d'amoni i fosfat i evolució del pH en funció del temps .....	57
Figura 24: Concentracions d'amoni i fosfat i evolució del pH en funció del temps .....	57
Figura 25: Concentració de fosfat i evolució del pH en funció del temps.....	59
Figura 26: Concentració de fosfat i evolució del pH en funció del temps .....	59
Figura 27: Concentracions dels diferents cations en funció del temps .....	61
Figura 28: Relació molar entre diferents espècies d'estudi en funció del temps .....	62
Figura 29: Concentracions dels cations en funció del temps .....	63
Figura 30: Bicarbonat present a l'aigua de treball en funció del temps .....	64
Figura 31: Bicarbonat present a l'aigua de treball en funció del temps .....	65
Figura 32: Espectròmetre d'Energia Dispersiva de Raigs X (EDX) .....	66
Figura 33: Microscòpia electrònica de rastreig .....	66
Figura 34: Percentatge promig en massa dels components presents a cada experiment .....	68
Figura 35: Difracció de Raigs X del primer experiment (MgO/NaP-P1) .....	69



## Índex de taules

Taula 1: Compostos nitrogenats inorgànics en ecosistemes terrestres i aquàtics .....	21
Taula 2: Composició de l'aigua de treball abans i després del seu condicionament .....	37
Taula 3: Resum de la metodologia a la primera part experimental .....	39
Taula 4: Resum de la metodologia a l'experiment d'optimització del procés .....	40
Taula 5: Cations i anions estudiats per cromatografia .....	43
Taula 6: Concentracions inicials i finals amb el corresponent percentatge d'eliminació de fosfat i amoni a l'aigua problema .....	50
Taula 7: Percentatge de fosfat i amoni eliminat en els diferents experiments de cada bloc .....	56
Taula 8: Concentracions finals i percentatges d'eliminació per cada cicle d'amoni i fosfat .....	60
Taula 9: Percentatge promig en massa dels diferents components dels precipitats obtinguts .....	67
Taula 10: Cost equips de laboratori .....	71
Taula 11: Cost material de laboratori .....	72
Taula 12: Cost reactius .....	72
Taula 13: Cost treball personal .....	73
Taula 14: Cost anàlisi sòlids .....	73
Taula 15: Cost altres .....	73

## Glossari

- P: fòsfor
- MT: milions de tones
- N: nitrogen
- Mg: magnesi
- Ca: calci
- HCl: àcid clorhídric
- rpm: revolucions per minut
- NaP-P1: zeolita sòdica
- NaP: zeolita sòdica
- 3AH-38: zeolita potàssica
- CSIC: Centre Superior d'Investigacions Científiques
- IQE: Indústries Químiques de l'Ebre
- XRD: Difracció per Raigs X



## Prefaci

### Origen del projecte

Durant les últimes dècades, els canvis produïts com a conseqüència del creixement demogràfic, el progressiu desenvolupament industrial i les noves tècniques aplicades a la producció i l'augment de l'agricultura han contribuït de forma exponencial a l'augment del consum de productes que contenen fòsfor i que, necessàriament, estan exhaustint les reserves de roca fosfòrica. Així mateix, aquesta situació ha generat unes elevades concentracions d'amoni i fosfat als ecosistemes que provoquen greus perjudicis al medi ambient i, en conseqüència, a la qualitat de vida dels éssers vius.

Les reserves de fòsfor, element essencial per la vida, són limitades i actualment explotades massivament. D'altra banda, l'ús excessiu de fertilitzants està provocant un excés d'amoni i fòsfor dissolt a les aigües. Davant aquest escenari, cal desenvolupar tècniques i sistemes per aconseguir un tractament eficient de les aigües residuals amb un doble objectiu: recuperar el fòsfor i gestionar l'aigua tractada per evitar problemes de contaminació del medi ambient i problemes d'eutrofització motivats per la gran quantitat de nutrients, com el nitrogen i el fòsfor, que sovint contenen aquestes aigües residuals.

### Motivació

La principal motivació per la qual vaig decidir iniciar aquest projecte va ser precisament desenvolupar tècniques i sistemes en el laboratori que aconseguixen la recuperació del fòsfor i l'amoni, així com la posterior reutilització d'aquests elements com a fertilitzant *low-cost*.

L'objectiu és trobar un mètode per recuperar aquests elements de les aigües residuals i aconseguir, d'una banda evitar exhaurir les reserves i, d'altre, gestionar de forma eficient els residus per reduir progressivament la contaminació provocada per ambdós elements i el seu impacte al medi ambient.



# Introducció

## Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és fer adsorbents capaços de recuperar nutrients en un reactor Batch modificant les condicions experimentals. En particular, té dos objectius específics:

1. Reduir les concentracions d'amoni i fosfat a l'aigua residual tractada.
2. Precipitar l'amoni i el fosfat present a l'aigua residual com a cristalls d'estruvita mitjançant un reactor Batch.

## Abast del projecte

Es tracta d'un projecte que s'engloba dins del marc de l'estudi de la recuperació de nutrients dels efluent i fangs provinents de les plantes de tractament d'aigües residuals (EDAR).





## 4. Estat de l'art

### 4.1. El fòsfor

El fòsfor és un dels elements més essencials per la vida: les plantes, els animals i els éssers humans necessiten fòsfor per la seva supervivència. És un component fonamental de l'ADN i forma part del nucleòtid trifosfat d'adenosina, responsable de la transferència energètica intracel·lular. A més a més, en la forma de fosfat és imprescindible per a la producció d'aliments. Junt amb el nitrogen i el potassi, és un nutrient que conforma els fertilitzants ( $N + P_2O_5 + K_2O$ ).

Gran part del fòsfor fet servir per a la fabricació de fertilitzants s'extreu de la roca fosfàtica. Aquesta roca és un recurs format durant milions d'anys per sedimentació de la matèria orgànica a l'escorça terrestre i al fons dels oceans en forma de sals de fosfats. Actualment, s'estima que hi ha 16.000 MT de roca fosfàtica econòmicament recuperables, distribuïdes amb un 85% de les reserves totals al Marroc, seguit per Xina amb un 6% i d'EEUU amb un 3%. Els dipòsits de roca contenen entre 29-30% de  $P_2O_5$ , del qual el 90% es fa servir com a fertilitzant en l'agricultura i l'altre 10% es fa servir per a la fabricació d'aliments per animals, detergents i productes químics [1].

Tot i ser un element essencial per a la producció d'aliments, hi ha hagut molt poca investigació sobre com afectaria l'escassetat del fòsfor a la futura demanda d'aliments. La problemàtica del fòsfor és que, tot i que les seves fonts orgàniques són renovables (residus de cultiu, residus d'aliments i excrements), es necessiten milions d'anys per la formació de la roca, com s'ha comentat anteriorment. A més a més, no existeix un substitut natural o sintètic del fòsfor, i tampoc pot ser fabricat. Tot això és incompatible amb la demanda mundial actual i futura d'aliments, el que converteix al fòsfor en un recurs limitat.

Per altra banda, el fòsfor és l'onzè element més abundant a l'escorça terrestre (ascendeix a unes 4.000.000.000.000.000 tones de P, de les quals un 0,007% es troba en la roca fosfàtica, i la resta es troba a l'aigua i al sòl). Per tant, no es pot afirmar que el fòsfor s'està esgotant. El que si es pot discutir és l'escassetat de reserves de roca fosfàtica d'alta qualitat, el que portaria en un futur a haver d'explotar reserves de més baixa qualitat (amb presència d'alts nivells de metalls pesants i contaminants tòxics o radioactius, com el cadmi, crom, arsènic, plom i urani) i/o invertir en nova tecnologia per poder accedir a reserves actualment inaccessibles per la seva profunditat i ubicació.

Tot això suposarà un elevat increment de preus en els fertilitzants, que encara es farà més insostenible a mesura que augmenti el creixement de la població [1].

Una aspecte important de l'escassetat d'aquest element rau en la comprensió del període crític, és a dir, quan l'oferta ja no sigui capaç de suportar la demanda. Segons els últims estudis realitzats pel Centre de Desenvolupament Internacional de Fertilitzants de Washington (IFDC), les reserves actuals poden esgotar-se en els pròxims 300 a 400 anys [2]. Per altra banda, tots els experts coincideixen que sens dubte hi haurà més descobriments de fòsfor després que les actuals fonts s'esgotin, però que es requeriran més esforços i un elevat cost en la seva extracció. Tot i així, és evident que la producció de fòsfor es trobarà pròximament encaminada a una inexorable decadència. Aquesta teoria és coneguda com “Phosphorus Peak” o pic de fòsfor, que s'explica detalladament a continuació.

#### 4.1.1. Pic de fòsfor

El geofísic Hubbert al 1949 va originar la corba de pic del petroli de forma empírica, a partir de les dades de producció de reserves de petroli als 48 estats dels EUA. Aquesta corba indicava quan la producció dels recursos del petroli arribaria al seu punt màxim en base a la naturalesa finita dels recursos no renovables. Després d'aquest màxim, la producció es reduiria degut a que la creixent demanda del recurs superaria a l'oferta econòmicament disponible (de producció anual), malgrat els avenços tecnològics[1].

Al 2009, investigadors de *United States Geological Survey (USGS)* van aplicar la corba de Hubbert per fer una anàlisi de l'extracció del fòsfor mundial a partir de dades de la indústria, determinant un possible pic de producció mundial a l'any 2033, tal i com es mostra a la Figura 1 [3].

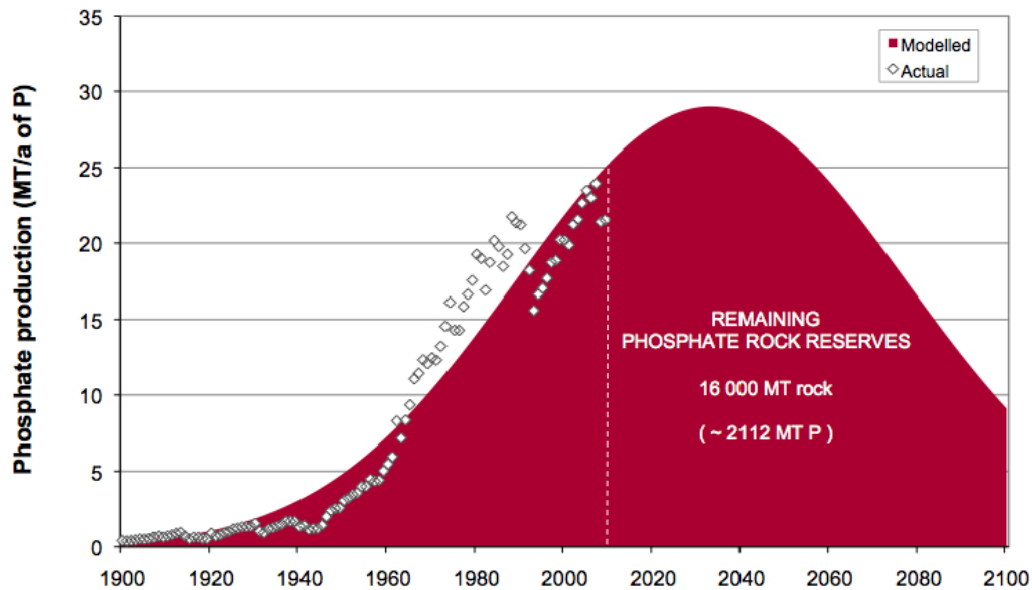


Figura 1: Corba Pic de fòsfor indicant un pic de producció al 2033 [3]

Aquest anàlisi de pic de fòsfor es basa en el contingut de P estimat en les reserves romanents de roca fosfat al món (aproximadament 2.358 MT de P) i la producció acumulada entre el 1900 i el 2007 (un total de 882 MT de P) en base a dades de l'Enquesta Geològica dels Estats Units, de l'Associació Europea de Fabricants de Fertilitzants i de l'Associació Internacional de la Indústria de fertilitzants. Les dades de producció publicades s'ajusten a una distribució gaussiana utilitzant el mètode de mínims quadrats, on l'àrea total sota la corba correspon a les reserves totals estimades [1].

Aquesta corba ha estat aplicada a altres recursos no renovables com altres combustibles fòssils, metalls i minerals. També s'ha aplicat més conceptualment a recursos renovables com l'aigua, el sòl i l'alimentació [4].

## 4.2. El nitrogen

El nitrogen és un element químic que es troba principalment en la seva forma diatòmica ( $N_2$ ) a l'atmosfera terrestre, on constitueix el 78,1% en volum. La seva abundància a l'escorça terrestre és només del 0,002% en massa. El nitrogen forma part dels àcids nucleics (ADN i ARN) i de les proteïnes, molècules essencials per al desenvolupament de la vida.

El seu aprofitament per part de la majoria dels éssers vius depèn de la seva disponibilitat en la natura en formes assimilables, principalment nitrogen orgànic ( $N_{org}$ ), nitrogen amoniacal ( $NH_4$ ), amoníac ( $NH_3$ ), nitrit ( $NO_2^-$ ) i nitrat ( $NO_3^-$ ) [5].

En les capes superficials del sòl el nitrogen està present de forma orgànica, com a conseqüència de la descomposició de residus d'animals i plantes, i mitjançant el procés de mineralització aquest es transforma biològicament a nitrogen amoniacal [5]. El nitrogen inorgànic en els ecosistemes aquàtics i terrestres pot estar en diverses formes en funció del seu estat d'oxidació, com es pot observar a la Taula 1. Els processos biològics de nitrificació i desnitrificació que succeeixen en aquests ecosistemes són els principals responsables dels canvis d'un estat a un altre d'oxidació. La forma ionitzada i no ionitzada d'aquests compostos dependrà del pH i de la temperatura [6].

Forma ionitzada	Forma no ionitzada	Estat d'oxidació
Amoni ( $NH_4^+$ )	Amoníac ( $NH_3$ )	- 3
Nitrit ( $NO_2^-$ )	Àcid nítrós ( $HNO_2$ )	+3
Nitrat ( $NO_3^-$ )	Àcid nítric ( $HNO_3$ )	+5

*Taula 1: Compostos nitrogenats inorgànics en ecosistemes terrestres i aquàtics [6]*

En els ecosistemes aquàtics, el nitrogen està present de forma inorgànica: amoni ( $NH_4^+$ ), nitrit ( $NO_2^-$ ) i nitrat ( $NO_3^-$ ). Aquests ions es troben de forma natural a l'aigua, però els últims dos segles l'aportació de nitrogen derivat de l'activitat antropogènica ha incrementat la seva concentració en les corrents d'aigua de manera considerable [5].

Les principals fonts de contaminació antropogènica de les aigües per compostos nitrogenats procedeixen de les activitats de tipus agrícola, industrial i urbà. L'aplicació excessiva de fertilitzants nitrogenats al sòl ha ocasionat un augment significatiu de la presència de nitrogen inorgànic en les capes inferiors del sòl i en els cossos d'aigües superficials, com a conseqüència dels fenòmens de percolació. Només

entre un 10-15% de la quantitat de fertilitzant aplicada al sòl és realment utilitzada per les plantes. Aquestes elevades concentracions d'amoni, nitrit i nitrat contribueixen, junt amb el fòsfor, als problemes d'eutrofització, que s'explicaran més endavant [7].

La ingestió directa d'aigües contaminades per nitrit i/o nitrat pot provocar metahemoglobinèmia en els éssers humans, especialment a nadons menors de quatre mesos, que són els més susceptibles a aquest tipus de malaltia coneguda com "baby blue syndrome".

Aquesta patologia es caracteritza per la pèrdua de la capacitat de transport d'oxigen a la sang a causa de que l'hemoglobina es troba en la seva forma oxidada metahemoglobina, la qual té baixa afinitat per l'oxigen. Més de 3000 casos de metahemoglobinèmia han estat reportats al voltant del món des de 1945, els quals sempre estan associats amb el consum d'aigua provinent de pous amb nivells de concentració de nitrat superior a 10 mg N/L [8] .

La formació de compostos nitrogenats com les nitrosamines a l'interior del cos humà és un altre problema present per l'excés de nitrit i/o nitrat a les aigües. Aquests compostos químics resultants de la reacció entre una amina secundària i el nitrit en un medi àcid, generalment a l'estómac, tenen un alt potencial cancerigen i mutagènic [9]. El nitrit i el nitrat estan relacionats amb casos de deformacions en nadons, infeccions en el tracte respiratori i malalties coronàries, entre d'altres [10].

### 4.3. Fòsfor i nitrogen a les aigües residuals

A les aigües residuals el fòsfor pot presentar-se en forma d'ortofosfats ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), polifosfats ( $\text{P}_2\text{O}_7$ ) i com fòsfor orgànic ( $\text{P}_{\text{org}}$ ). La major contribució al fòsfor total a les aigües residuals és dels ortofosfats (50-70%), seguit dels polifosfats i una petita porció de fòsfor orgànic [4].

El nitrogen en les aigües residuals es pot trobar de diferents formes (N orgànic,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) i en concentracions variables, sent les formes orgànica i amoniacal les que predominen en la majoria de casos a les aigües residuals. Aproximadament el 60% del nitrogen present a les aigües residuals urbanes es troba en forma orgànica, constituït principalment per aminoàcids, proteïnes i urea. El 40% restant es troba en forma inorgànica com amoni [6].

Per poder retornar l'aigua al seu cicle natural evitant la contaminació de rius, llacs i mars, les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) s'encarreguen d'eliminar els contaminants presents en aquesta aigua mitjançant processos químics, físics i/o biològics [11].

Aquests processos es classifiquen en quatre grans apartats [11]:

- a) Pretractament:** Tractament previ de les aigües residuals per eliminar els sòlids de major mida amb l'objectiu de protegir els equips posteriors i les línies de conducció dins de la planta de tractament. Els processos que solen formar part del pretractament són el desbast, desarenadors i desgredadors, que eliminen els sòlids més gruixuts, sorres i greixos, respectivament.
- b) Tractament primari:** Formació d'agregats de partícules, sedimentació dels flocs i eliminació de sòlids en suspensió al decantador primari. Aquesta eliminació es duu a terme mitjançant operacions físiques com el tamisat i la sedimentació. De l'efluent que surt del tractament primari s'ha reduït considerablement part dels sòlids en suspensió. Tanmateix, es redueix una part de la matèria orgànica i nutrients associats, però encara conté una quantitat important de matèria orgànica i una alta DBO (Demanda Biològica d'Oxigen).
- c) Tractament secundari:** Oxidació de la matèria orgànica biodegradable mitjançant una població multi-específica de microorganismes en condicions aeròbies. Els elements més importants dels que consta són un reactor biològic amb tractament de fangs activats, un decantador secundari i un sistema de recirculació. El sistema de recirculació retorna la major part dels fangs o matèria decantada al reactor biològic, mentre que una petita fracció és purgada diàriament del sistema i enviada cap a la línia de fangs, juntament amb els fangs obtinguts al decantador primari. D'aquesta manera s'evita que la biomassa present al sistema augmenti.
- d) Tractament terciari:** Eliminació de nitrogen i fòsfor, oxidació i eliminació de compostos dissolts, eliminació de color, olor, salinitat, metalls i microorganismes patògens. Formen part d'aquest tractament processos com: electrodiàlisi, adsorció de carboni, osmosis inversa, intercanvi iònic, oxidació-reducció, neutralització, precipitació, etc. Es sotmet l'aigua a un tractament de cloració abans d'alliberar-la al medi ambient, així s'aconsegueix la disminució de microorganismes patògens i fecals presents a les aigües residuals.

La línia de fangs, esmentada anteriorment, consisteix en el tractament de fangs primaris i secundaris, procedents del decantador primari i secundari respectivament.

En aquest tractament hi participa l'eliminació biològica de nutrients i la digestió anaeròbica dels fangs. Aquests fangs tractats s'han convertit en corrents potencials per eliminar el fòsfor i el nitrogen present a les aigües residuals. La Figura 2 representa un esquema del procés [12].

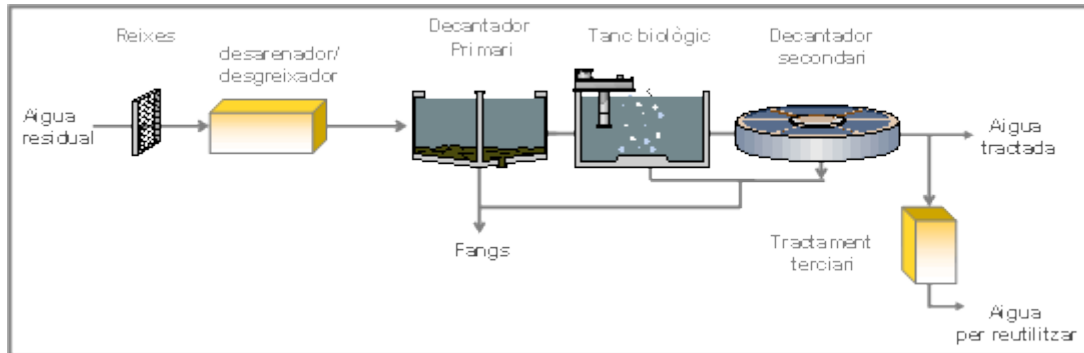


Figura 2: Esquema d'una EDAR convencional [12]

Actualment, els mètodes aplicats a la línia de fangs per eliminar el fòsfor són [13]:

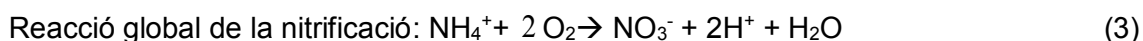
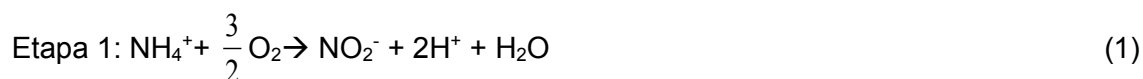
- **Tractaments químics:** precipitació del fòsfor amb agents precipitants com ferro (Fe), Alumini (Al) i cal, formant sals metàl·liques. El fòsfor és eliminat amb el fang precipitat.
- **Tractaments biològics:** consisteix en una digestió anaeròbia dels fangs dins d'un reactor. Primer, es sotmet la biomassa a unes condicions d'absència d'oxigen i nitrat (anaeròbies) i, a continuació, a una fase aeròbia. En aquestes dues etapes es produeix la proliferació d'unes bactèries presents als fangs anomenades PAO (*Polyphosphate Accumulating Organisms*), que són capaces d'acumular quantitats més grans de fòsfor que les requerides per el seu metabolisme. El fòsfor és eliminat a través del fang.
- **Tractaments químics i biològics combinats:** s'utilitzen per aconseguir majors rendiments d'eliminació de fòsfor que utilitzant els dos mètodes de forma independent.

L'eliminació química del fòsfor té com a inconvenients que és cara i que la producció de fosfats metàl·lics, com  $\text{FePO}_4$ , no es considera la millor opció per un producte fertilitzant. L'eliminació biològica és actualment la més implementada, on el fòsfor precipita juntament amb altres productes residuals i és eliminat. No obstant això, la precipitació controlada permet la recuperació del fòsfor. El fòsfor pot ser recuperat afegint components amb magnesi com  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o  $\text{MgO}$  al digester anaeròbic

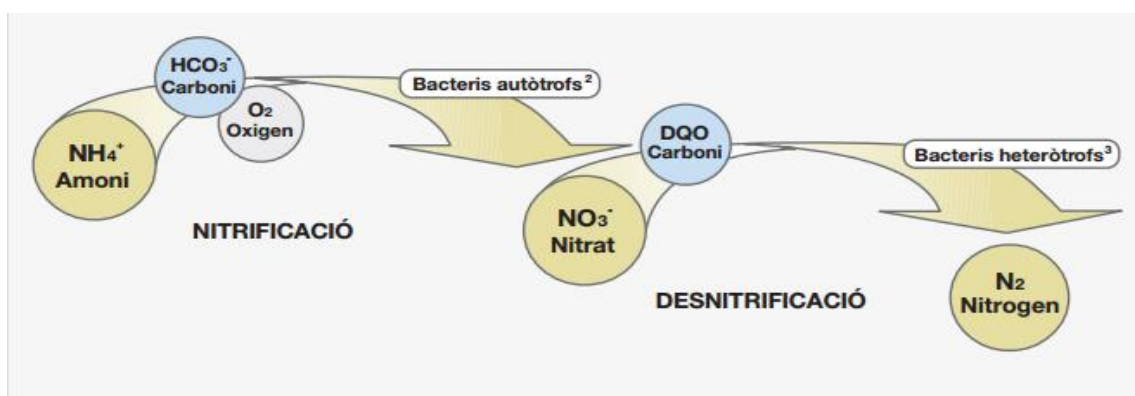


de la línia de fangs, formant el precipitat conegut com estruvita, el qual pot ser directament utilitzat com a fertilitzant d'alliberament lent, adquirint un valor de mercat potencialment gran [14].

Respecte l'eliminació del nitrogen en les estacions depuradores, es duu a terme mitjançant el procés biològic de nitrificació-desnitrificació (NDN). El procés de **nitrificació** consisteix en la transformació de nitrogen amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) en nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) realitzada per bacteris autòtrofs (nitrificants i nitrooxidants). L'acció d'aquests microorganismes es divideix en dues etapes: en la primera etapa, els bacteris nitrificants o bacteris oxidants d'amoni (AOB) converteix el nitrogen amoniacal a nitrit, com es pot veure a l'equació 1. En el segon pas, les bactèries nitrooxidants (NOB) s'encarreguen d'oxidar el nitrit a nitrat (equació 2) en el tanc d'aireig [6].



En el procés de **desnitrificació**, per acció de bacteris heteròtrofs el nitrat es converteix en gas nitrogen ( $\text{N}_2$ ) en absència d'oxigen i s'allibera a l'atmosfera [15].



2. Bacteris autòtrofs: utilitzen el carboni inorgànic com a font de carboni per a la síntesi cel·lular, i el nitrogen inorgànic com a font d'energia.

3. Bacteris heteròtrofs: utilitzen compostos orgànics com a font de carboni per al seu creixement.

*Figura 3: Reaccions d'oxidació (nitrificació) i reducció (desnitrificació) que tenen lloc en el procés de tractament NDN [16]*

Malauradament, tot i l'eficàcia dels sistemes biològics per eliminar amoni de les aigües residuals, es requereixen grans volums de reactor i una planta de tractament a gran escala a causa de la lentitud del procés, el que suposa uns costos elevats d'implementació. A més a més, aquest procés només elimina al voltant d'un 15% de fosfat [17].

Per això, s'han desenvolupat altres tecnologies per no només eliminar sinó també recuperar tant el nitrogen com el fòsfor, i així promoure la producció de fertilitzants i la reducció dels abocaments actuals. Aquestes tecnologies s'expliquen a l'apartat 4.5. d'aquest projecte.

#### 4.4. Eutrofització

L'eutrofització natural és un procés lent i irreversible, provocat per l'acumulació de nutrients, sobretot nitrogen i fòsfor. Aquest procés pot ser causat per l'erosió del vent o la lixiviació per la pluja, que afegeixen nutrients a l'aigua estimulants la vida vegetal i animal. En canvi, són els abocaments humans els que acceleren aquest procés, que en aquest cas pot ser reversible si es cessa l'aportació de nutrients [13].

Els abocaments urbans i industrials (detergents, residus orgànics, fertilitzants, adobs i altres residus rics en fosfats i nitrats) creen un escenari propici de creixement desmesurat d'algues en la superfície del llac, que bloquegen l'arribada de la llum a capes inferiors i impedeixen la fotosíntesis de les plantes que hi viuen, provocant la seva mort. Aquesta situació provoca alhora la mort de peixos i altres heteròtrofs, que juntament amb les plantes es descomponen al fons del llac. L'elevada taxa de descomposició fa que es consumeixi molt oxigen, generant una situació d'anòxia on la matèria es fermenta i s'origina àcid sulfúric ( $H_2S$ ) i amoníac ( $NH_3$ ), disminuint dràsticament la qualitat de l'aigua [13].

De forma indirecta, l'acumulació de nutrients en els ecosistemes aquàtics i la proliferació d'algues tòxiques poden donar lloc a diferents efectes adversos. La ingestió d'aigua o aliments amb continguts de toxines algals pot donar lloc a trastorns fisiològics com nàusees, vòmits, diarrea, gastroenteritis, pneumònia, dolors musculars, entre altres i diversos símptomes d'intoxicació. A més a més, l'eutrofització de les aigües pot afavorir el desenvolupament d'organismes transmissors o causants de malalties infeccioses com la malària, encefalitis i còlera [10].

El Reial Decret 2116/1998 estableix els límits de concentracions de fòsfor i nitrogen dels residus procedents de les depuradores que s'aboquen en zones sensibles, on les aigües siguin eutròfiques o tinguin tendència a ser-ho en un futur pròxim [18].

## **4.5. Tecnologies d'eliminació i/o recuperació d'amoni i fosfats**

Amb l'augment de la consciència i la comprensió dels efectes nocius de l'excés de nitrogen i fòsfor a l'ecosistema, les autoritats han introduït normatives que limiten les descàrregues d'ambdós nutrients. Això ha permès la recerca de mètodes més eficients d'eliminació per poder assolir els objectius actuals. A més a més, també s'han estudiat i s'han començat a implementar mètodes de recuperació d'aquests nutrients per obtenir compostos de característiques fertilitzants, i així suplir l'actual demanda.

La solució tradicional al problema de l'eliminació d'amoni és el tractament biològic, i hi ha hagut nombroses investigacions dedicades als diferents aspectes dels processos de nitrificació / desnitrificació. Tot i l'eficàcia dels sistemes biològics, quan s'exposa a càrregues variables d'efluent aquests processos poden quedar-se curts en l'eliminació de la concentració d'amoni i no s'aconsegueix assolir els estàndards de qualitat de l'efluent requerits. En canvi, el mètode d'eliminació biològica del fòsfor es considera una bona tecnologia i cada cop més establerta, però es vol complementar amb un mètode de recuperació de fòsfor per començar a actuar sobre la problemàtica actual d'escassetat de fonts de fòsfor viables.

El desenvolupament de processos alternatius més eficaços que els processos biològics convencionals és de gran importància per a les operacions d'eliminació/recuperació de nutrients. Algunes tecnologies alternatives d'eliminació/recuperació d'amoni són el tractament electroquímic, la cristal·lització d'estruvita, l'extracció per vapor i l'adsorció de zeolita. Respecte el fòsfor, s'han fet servir tecnologies com la precipitació química en forma d'estruvita, l'adsorció i tractaments biològics [19].

A continuació, s'expliquen amb més detall la precipitació química i adsorció amb zeolites, que són els dos mètodes que s'han utilitzat a la part experimental del projecte.

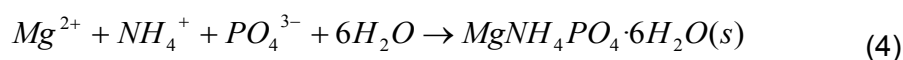
#### 4.5.1. Precipitació química

La recuperació de fòsfor (P) i nitrogen (N) a través de la precipitació d'estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) representa, entre les diferents tècniques de recuperació, una bona alternativa per proveir la demanda de fòsfor i eliminar tant l'amoni com els ortofosfats, promotors del greu problema d'eutrofització actual. La composició d'aquest mineral (N, P, i Mg en concentracions molars iguals) el converteix en un fertilitzant potencial, que amb la seva comercialització s'aconsegueix reduir el consum de roca fosfàtica.

La precipitació d'estruvita sovint es produeix durant la digestió anaeròbica dels fangs, quan amoni, fosfats i els ions de magnesi són alliberats. Precipita en forma de cristalls blancs. Els cristalls són sòlids constituïts per molècules i ions disposats en un patró de repetició ordenada que s'estén en les tres dimensions espacials.

Té una estructura cristal·lina ortoròmbica, una densitat de  $1,710 \text{ kg/m}^3$  i a partir de  $50^\circ\text{C}$  és tèrmicament inestable, arribant a perdre part de l'amoni i l'aigua que la componen [20].

La relació molar habitual en la precipitació d'estruvita és 1:1:1 de  $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$  i es forma segons la reacció química que es veu a continuació (Eq. 4):



##### 4.5.1.1. Precipitació i/o cristal·lització d'estruvita a un reactor Batch

La precipitació es produeix en dues etapes: una primera de formació dels nuclis de precipitació seguida d'una altra de creixement dels cristalls fins arribar a l'equilibri. Es considera que el pH òptim per a la precipitació d'estruvita està comprès entre 8,0-10,7 [21]. Aquest interval està relacionat amb la solubilitat de  $\text{PO}_4^{3-}$  i la presència de N com  $\text{NH}_4^+$  en solució, que a elevades concentracions afavoreix la precipitació.

Per produir aquest cristall s'addiciona sal de Mg al reactor. Les sals més utilitzades són clorur de magnesi ( $\text{MgCl}_2$ ), hidròxid de magnesi ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) i òxid de magnesi ( $\text{MgO}$ ) [22]. En un estudi realitzat sobre aigües residuals es va fer servir clorur de magnesi ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com a reactiu de precipitació, i es van estudiar els efectes de la relació molar i del pH. Amb la relació estequiomètrica habitual 1:1 de  $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{PO}_4^{3-}]$  es va eliminar un 47,4% de  $\text{PO}_4^{3-}$  a pH 9.

L'eficiència d'eliminació de  $\text{PO}_4^{3-}$  va augmentar significativament amb l'augment de relació molar, i es va aconseguir arribar a un 92,1% amb relació molar 3:1, però a relacions superiors l'excés de Mg perjudicava la puresa de l'estruvita. Respecte l'eficiència d'eliminació d'amoni, va augmentar quan el rati va passar de 1:1 a 2:1, però a partir de relacions molars superiors va disminuir [23].

L'ió  $\text{Ca}^{2+}$  suposa una interferència en el procés, promovent la precipitació de fosfats de magnesi i fosfats de calci amorfs en comptes de estruvita [20].

Un altre paràmetre a tenir en compte en l'obtenció de cristalls és la velocitat d'agitació. Es van realitzar una sèrie d'experiments en els que variava la velocitat d'agitació de 200 a 7.000 rpm. Per sobre de 2.200 rpm la velocitat d'agitació de les partícules durant l'experiment no donava lloc a un canvi significatiu en la mida de partícula. El que sí canvia era la morfologia de la partícula. A baixes velocitats d'agitació les partícules formades presentaven una estructura cúbica, mentre que quan es treballava a velocitats elevades, es donaven partícules més allargades [21].

#### 4.5.2. Adsorció

La tecnologia d'adsorció ha rebut molta atenció i es considera una tècnica fiable i eficaç per al tractament d'aigües residuals a causa dels seus avantatges econòmics, que són el baix consum d'energia i el seu senzill funcionament. És un mètode de separació en el que les molècules del contaminant o component que es vol eliminar s'adhereixen a la superfície d'un adsorbent, mitjançant diferents mecanismes, com ara el bescanvi iònic [24].

L'aplicació de zeolites com un bescanviador d'ions per a l'eliminació d'amoni és una de les tecnologies més eficients i que ha adquirit més atenció en els últims anys. Les zeolites són aluminosilcats hidratats cristal·lins amb estructura tridimensional formada per tetraedres d'ions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{O}^{2-}$ . És un mineral porós, els porus del qual estan ocupats per aigua, cations alcalins i alcalinoterris. Les zeolites es caracteritzen per la seva alta capacitat d'intercanviar cations, principalment sodi, potassi, calci i magnesi [25].

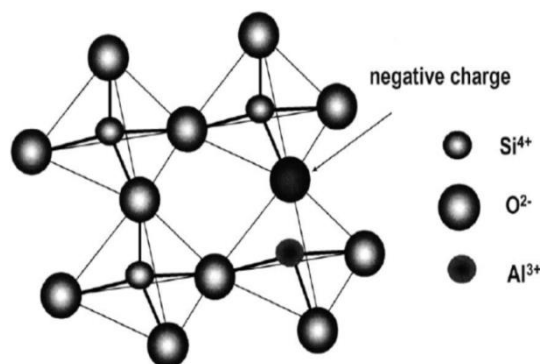


Figura 4: Estructura tridimensional de la zeolita [25]

La fórmula química general de zeolita és  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$  on  $M$  representa el catió intercanviable i  $n$  la seva càrrega [26]. A la Figura 5 es representa la seva fórmula química desenvolupada.

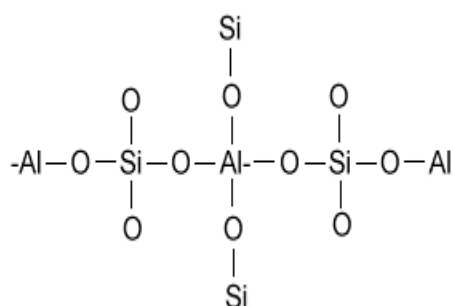


Figura 5: Fórmula química general desenvolupada de la zeolita [26]

L'ió alumini és prou petit per ocupar la posició al centre del tetraedre de quatre àtoms d'oxigen, i el reemplaçament isomorf de  $Si^{4+}$  per  $Al^{3+}$  produeix una càrrega negativa a la xarxa. La càrrega negativa neta s'equilibra pel catió intercanviable, que pot ser  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  o  $Mg^{2+}$  [26]. Aquesta característica permet a la zeolita captar l'amoni present a les aigües residuals i allibera el seu catió intercanviable.

Malgrat les zeolites naturals tenen alta capacitat de bescanvi catiònic, presenten resultats pobres per a l'eliminació d'anions (com el fosfat). Per tant, normalment són prèviament modificades abans de ser utilitzades per millorar la seva capacitat d'adsorció. Convencionalment, els mètodes de modificació/regeneració sovint inclouen tractaments àcids, tractament alcalí, sals de metalls alcalins, calcinació integrada i/o tractament electroquímic [27].

Alhora, s'ha investigat l'eficàcia d'aquest mètode d'eliminació d'amoni en funció de paràmetres del procés, tals com el pH de la solució aquosa, la grandària de la partícula, el temps de contacte, la quantitat d'adsorbent i la presència d'ions competidors. Es va observar que l'eficiència d'eliminació màxima s'assoleix a pH 8, i que la disminució de la grandària de la partícula i l'augment del temps de contacte amb l'aigua residual incrementa el percentatge de concentració eliminada [31].

## 5. Metodologia experimental

A continuació es detalla el material, el condicionament de l'aigua de treball (procedent de la sortida del digestor anaerobi de la línia de fangs) i el procediment experimental utilitzat en la realització d'aquest projecte. També s'explica el funcionament dels equips emprats en l'anàlisi de mostres aquoses i sòlides.

### 5.1. Material de laboratori

En aquest projecte, s'ha treballat sempre amb el mateix reactor Batch. El reactor ha estat fabricat per *Trallero*, empresa dedicada a la fabricació i subministrament d'aparells de laboratori per a la indústria, la investigació i la docència. Té una capacitat de 1,75 L i el material de fabricació és metacrilat. La posició d'entrada dels reactius està situada en la part superior, i la sortida de medi a la boca més inferior, a fi d'aconseguir un buidatge complet del reactor un cop finalitzada la reacció.

La Figura 6 mostra el reactor utilitzat en els experiments.



*Figura 6: Reactor utilitzat per l'estudi d'eliminació i recuperació d'amoni i fosfat com a estruvita*

El reactor tipus Batch és un reactor que no té cap flux d'entrada o de sortida, simplement és un reactor amb un agitador que homogeneïtza una mescla i produeix una reacció. Els reactius s'afegeixen a l'instant inicial de la reacció.

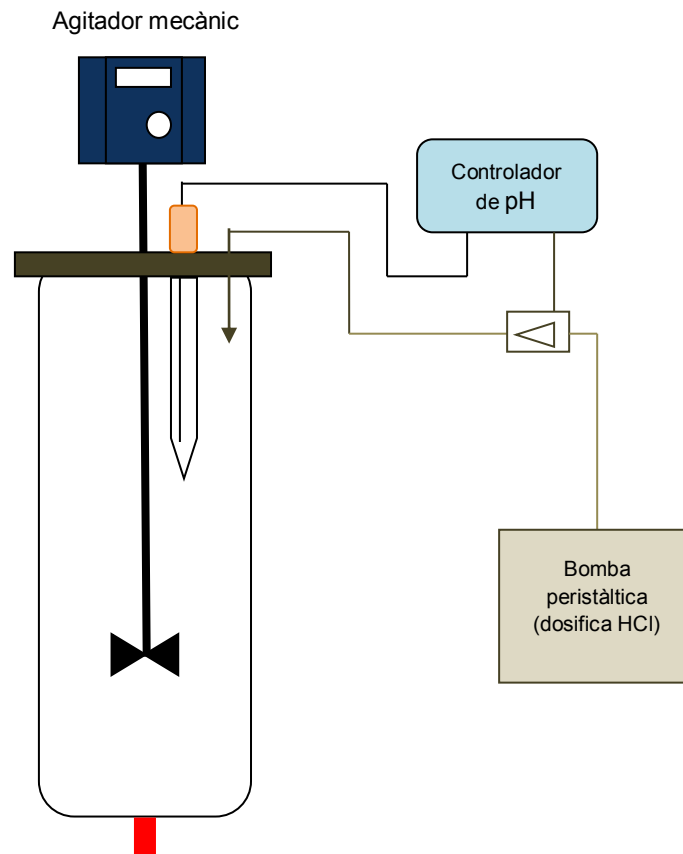
El principal avantatge de fer servir aquest tipus de reactor ha estat la flexibilitat en el seu ús, ja que s'ha apagat de manera fàcil i ràpida cada cop que s'han extret mostres del seu interior.

A la primera part del projecte s'han realitzat tres experiments en els quals durant un període de temps s'ha fixat el pH amb una bomba peristàltica. A la segona part del projecte no s'ha fet servir aquesta bomba, només s'ha abocat la quantitat necessària de les espècies eliminadores o reactius a l'instant inicial i posteriorment s'han barrejat amb l'aigua residual per agitació.

A tots els experiments s'ha utilitzat un controlador de pH per anotar els valors de pH cada cop que s'han extret mostres al llarg del procés.



L'esquema de funcionament d'aquest reactor s'il·lustra a la Figura 7.



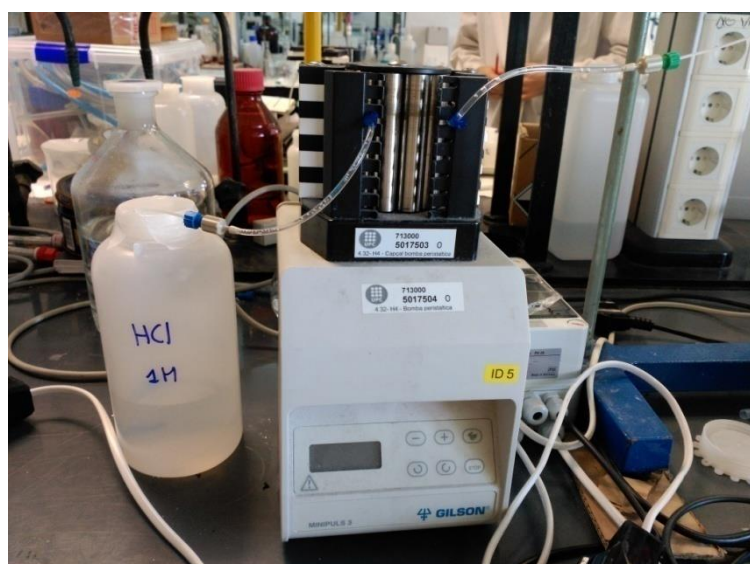
*Figura 7: Esquema del reactor utilitzat al laboratori*

L'homogeneïtzació dels reactius dins del reactor es fa mitjançant un agitador *IKA RW20* de pales com el que es veu a la Figura 8, amb una velocitat mínima de 250 rpm. A tots els experiments s'ha treballat a 400 rpm aproximadament.

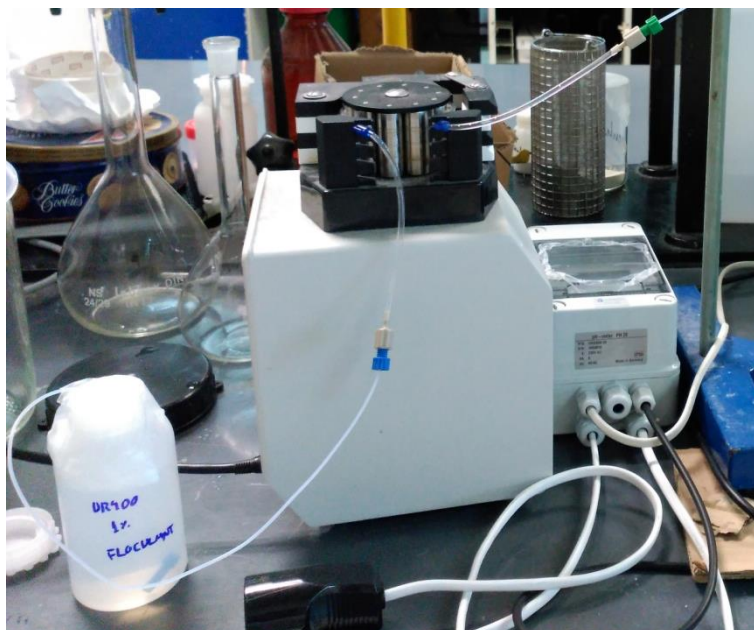


*Figura 8: Agitador utilitzat al laboratori*

Es necessita també una bomba peristàltica model *Gilson Minipuls3* per tal d'impulsar la dissolució HCl 1M (Figura 9) i un controlador de pH *Crison*. El muntatge entre la bomba i el controlador de pH s'il·lustra a la Figura 10.

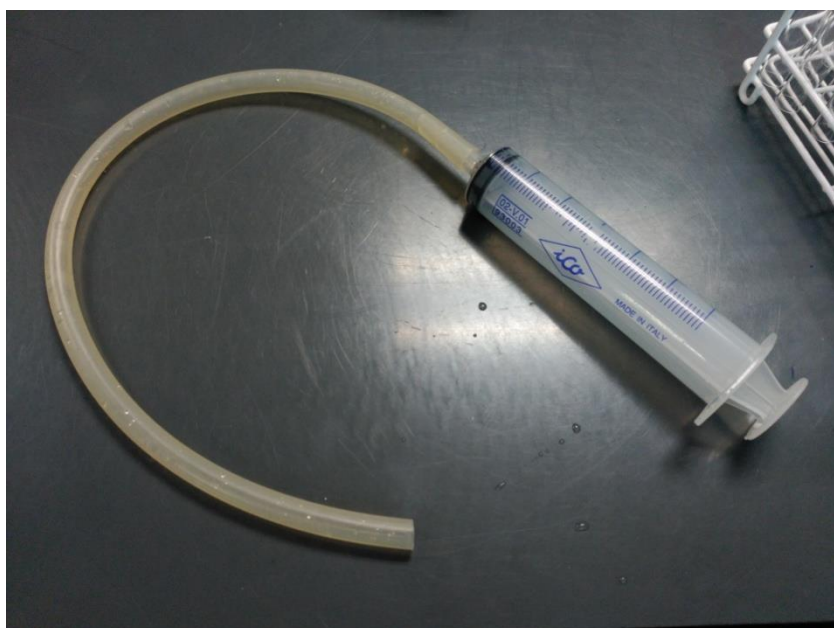


*Figura 9: Bomba peristàltica utilitzada al laboratori*



*Figura 10: Muntatge de bomba peristàltica (esquerra) i controlador de pH (dreta)*

Per últim, s'ha fet servir una xeringa de capacitat 60mL de la marca Ico per extreure les mostres del reactor cada cert temps (Figura 11).



*Figura 11: Xeringa utilitzada al laboratori per extreure mostres*

## 5.2. Condicionament de l'aigua de treball

L'aigua problema s'ha obtingut de la sortida del digestor anaerobi de fangs activats de la planta d'aigües residuals del Prat de Llobregat. S'han rebut dos bidons i s'ha analitzat la seva composició.

Al primer bidó, es parteix de 36mg  $PO_4^{3-}/L$  i 232mg  $NH_4^+/L$ . S'han agafat 5L d'aigua problema i s'han afegit 0,8g de Dihidrogenfosfat sòdic monohidratat ( $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ) per augmentar la concentració del fosfat a 150mg/L, i 5,5g de Clorur d'amoni ( $NH_4Cl$ ) per augmentar la concentració d'amoni a 600mg/L. A les equacions 5 i 6 es mostren els càlculs realitzats per determinar les quantitats d'ambdós reactius.

$$\frac{(150-36)mgPO_4^{3-}}{L} \times \frac{1g}{1000mg} \times 5L \times \frac{1molPO_4^{3-}}{95gPO_4^{3-}} \times \frac{1molNaH_2PO_4 \cdot H_2O}{1molPO_4^{3-}} \times \frac{138gNaH_2PO_4 \cdot H_2O}{1molNaH_2PO_4 \cdot H_2O} = 0,8g de NaH_2PO_4 \cdot H_2O \quad (5)$$

$$\frac{(600-232)mgNH_4^+}{L} \times \frac{1g}{1000mg} \times 5L \times \frac{1molNH_4^+}{18gNH_4^+} \times \frac{1molNH_4Cl}{1molNH_4^+} \times \frac{53,5gNH_4Cl}{1molNH_4Cl} = 5,5gNH_4Cl \quad (6)$$

Al segon bidó, les concentracions inicials de fosfat i amoni són 86mg/L i 337mg/L respectivament. En aquest cas, s'han afegit 1,6g de  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$  i 3,9g de  $NH_4Cl$  a 5L d'aigua problema per aconseguir concentracions finals de treball de 300mg $PO_4^{3-}/L$  i 600mg  $NH_4^+/L$ .

S'ha condicionat l'aigua per treballar sota condicions restrictives o extremes, i s'han preparat dues versions d'aigua de treball perquè, de fet, les concentracions inicials d'un bidó respecte l'altre ja eren diferents, per tant s'han tractat com aigües en diferent situació al tractament de l'efluent secundari.

A la Taula 2 es resumeixen les concentracions dels components presents abans i després de condicionar l'aigua de treball.

Aigua de treball	Fosfat (mg/L)	Sodi (mg/L)	Amoni (mg/L)	Potassi (mg/L)	Calci (mg/L)	Magnesi (mg/L)	Clorur (mg/L)	Sulfat (mg/L)	Bicarbonat (mg/L)	pH
Bidó 1	36,1	165,3	232,4	16,1	60,4	53,4	426,1	76	-	-
Aigua de treball (1)	<b>156,5</b>	185,4	<b>574</b>	14,7	51,7	48,4	1179,3	68,8	806,7	7,8
Bidó 2	85,7	170,2	336,9	20,5	72,2	52,1	405,3	46,1	-	-
Aigua de treball (2)	<b>278,3</b>	232,6	<b>584,4</b>	19,8	78,7	46,9	1255,4	78,3	1440	7,9

*Taula 2: Composició de l'aigua de treball abans i després del seu condicionament*

## 5.3. Procediment experimental

### 5.3.1. Condicions d'operació

Tots els experiments han estat realitzats amb les mateixes condicions d'operació: al primer minut de la cinètica la velocitat d'agitació ha estat de 432 rpm; després d'aquest minut s'ha mantingut una velocitat constant i pròxima a 410 rpm. S'ha treballat sempre amb 1,5L d'aigua de treball, extraient 12mL de mostra cada 5 minuts, 15 minuts, 30 minuts, 1 hora, 2 hores i així successivament fins eliminar el màxim possible ambdós nutrients.

### 5.3.2. Reactius

A tots els experiments s'han utilitzat dos reactius: MgO per augmentar la concentració de Mg dins del reactor i propiciar la precipitació del fòsfor i l'amoni com a estruvita, i una zeolita amb catió bescanviable que redueixi la concentració d'amoni per adsorció. S'han fet servir tres zeolites diferents: zeolita NaP-P1 del CSIC (Centre Superior d'Investigacions Científiques), zeolita NaP de IQE (Indústries Químiques de l'Ebre) i zeolita 3AH-38 de IQE.

A la primera part experimental d'aquest projecte es va calcular la quantitat necessària d'aquests reactius seguint la relació estequiomètrica o molar (1:1)  $\text{MgO}:\text{PO}_4^{3-}$ , i fent servir la capacitat d'adsorció de la zeolita NaP-P1.

La zeolita NaP-P1 és un tipus de zeolita sòdica amb una capacitat d'adsorció de 30mg d'amoni i potassi per cada gram de zeolita abocada a l'aigua de treball ( $Q_{\text{Na-Ze}} = 30\text{mg NH}_4^+ + \text{K} / \text{g Na-Ze}$ ).

Es va determinar que en 1,5L d'aigua treball es requerien 0,1g de MgO i 30g de NaP-P1. Els càlculs realitzats són els representats per les equacions 7 i 8:

$$\frac{0,156\text{g PO}_4^{3-}}{\text{L}} \times 1,5\text{L} \times \frac{1\text{ mol PO}_4^{3-}}{94,97\text{g PO}_4^{3-}} \times \frac{1\text{ mol MgO}}{1\text{ mol PO}_4^{3-}} \times \frac{40,305\text{g MgO}}{1\text{ mol MgO}} = 0,1\text{g Mg} \quad (7)$$

$$\frac{(574+14,7)\text{mg NH}_4^+ + \text{K}^+}{\text{L}} \times 1,5\text{L} \times \frac{1\text{g Na-Ze}}{30\text{mg NH}_4^+ + \text{K}^+} = 30\text{g Na-Ze} \quad (8)$$

A la segona part experimental del projecte es va fer servir una relació estequiomètrica de 3:1 i es va treballar amb excés de zeolita (50g).

### 5.3.3. Primera part experimental: variació d'ordre dels reactius dins del reactor

La primera part del projecte correspon a tres experiments on l'únic paràmetre que ha variat ha estat l'ordre d'afegir els reactius. Les concentracions inicials de fosfat i amoni corresponen a les de la primera aigua de treball ( $157\text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$  i  $574\text{mg NH}_4^+/\text{L}$ ).

El primer experiment consta de tres cicles diferents. S'ha afegit, en primer lloc, 0,1g de MgO a 1,5L d'aigua treball (Eq. 7). Al cap de 3h, s'afegeixen 27,5g de NaP-P1 als 1,4L restants del reactor (Eq. 8). Finalment, a l'últim cicle es fixa el pH entre 8,3-8,5 abocant gota a gota una solució HCl 1M mitjançant una bomba peristàltica de cabal 0,36mL/min.

Al segon experiment, s'ha invertit l'ordre. Primer s'afegeixen 31,2g de NaP-P1 a 1,5L d'aigua residual dins del reactor. Després d'una hora (cicle 2), es fixa el pH entre 8,3-8,5 amb la dissolució HCl 1M. Per últim, s'han afegit 0,1g de MgO a 1,3L restants al reactor, calculats amb relació 1:1. Com en el primer cas, l'experiment s'ha dividit en tres etapes o cicles.

Per últim, s'ha realitzat un tercer experiment afegint ambdues espècies eliminadores alhora, al minut 0 de l'experiment. Les quantitats han estat de 0,1g de MgO i 29,4g de NaP-P1. Després de tres hores, quan s'han estabilitzat les concentracions de fosfat i amoni, es fixa el pH. A diferència dels casos anteriors, aquest experiment es redueix a dos cicles.

A la Taula 3 es resumeixen els tres experiments. S'indica la quantitat de MgO o de NaP-P1 en funció del cicle corresponent a cada experiment, i es subratlla en groc el cicle on s'ha fixat el pH en cada cas. A l'últim experiment no existeix un tercer cicle, per això s'han tatxat les caselles.

		Cicle 1	Cicle 2	Cicle 3
<b>Experiment 1</b>	MgO (g)	0,1		
	NaP-P1(g)		27,5	
	Fixació de pH			
<b>Experiment 2</b>	MgO (g)			0,1
	NaP-P1(g)	31,2		
	Fixació pH			
<b>Experiment 3</b>	MgO (g)	0,1		
	NaP-P1(g)	29,4		
	Fixació de pH			

Taula 3: Resum de la metodologia a la primera part experimental

#### 5.3.4. Segona part experimental: variació de la relació estequiomètrica

A la segona part del projecte, s'ha canviat la metodologia i les condicions inicials i estequiomètriques. S'han realitzat tres experiments en total.

Les concentracions inicials de fosfat i amoni corresponen a les de la segona aigua de treball (278mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$  i 584mg  $\text{NH}_4^+/\text{L}$ ).

A dos experiments s'han afegit els reactius conjuntament a l'instant inicial de posada en marxa del reactor, i no s'ha fixat el pH en cap moment. L'única diferència entre ambdós experiments ha estat la zeolita utilitzada: en el primer experiment s'ha fet servir la mateixa zeolita NaP-P1 utilitzada a la primera part, i en el segon s'ha canviat per la zeolita NaP, un altre tipus de zeolita sòdica característica per el seu color blanc.



Es va determinar amb la relació molar 3:1 ( $\text{MgO}:\text{PO}_4^{3-}$ ) que es necessiten 0,6g de MgO en 1,5L d'aigua de treball amb concentració inicial  $278\text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$ , tal i com es mostra a l'equació 9.

$$\frac{0,3\text{g PO}_4^{3-}}{\text{L}} \times 1,5\text{L} \times \frac{1\text{ mol PO}_4^{3-}}{95\text{g PO}_4^{3-}} \times \frac{3\text{ mol MgO}}{1\text{ mol PO}_4^{3-}} \times \frac{40,3\text{g MgO}}{1\text{ mol MgO}} = 0,6\text{g Mg} \quad (9)$$

Per tant, al primer experiment s'han afegit al minut zero 0,6g de MgO i 50g de zeolita NaP-P1, i al segon experiment 0,6g de MgO i 50g de zeolita NaP.

Finalment, s'ha realitzat un tercer experiment per optimitzar els dos experiments anteriors, calculant la quantitat mínima de MgO i de zeolita necessària per reduir el màxim possible la concentració de fosfat i amoni a l'aigua de treball. L'experiment té un total de 6 cicles: primer s'ha anat addicionant 0,15g de MgO; al cap de 3h s'ha fet un segon cicle amb 0,1g més de MgO, i a continuació s'han afegit 0,05g més al tercer, on s'ha obtingut una eliminació de fosfats quasi del 100%. Al quart cicle, s'han afegit 50g de zeolita 3AH-38. Per últim, s'han afegit 10g de zeolita 3AH-38 al cinquè i sisè cicle respectivament. Després de 34h d'experiment, s'ha reduït la concentració d'amoni un 90%.

A la taula 4 es mostra de forma resumida la informació anterior. El temps és acumulatiu, l'experiment en total ha durat 34h.

Cicle	Durada (h)	MgO(g)	3AH-38(g)
1	3	0,15	-
2	5	0,1	-
3	8	0,05	-
4	29	-	50
5	31	-	10
6	34	-	10

Taula 4: Resum de la metodologia a l'experiment d'optimització del procés



## 5.4. Anàlisi de mostres

Les mostres extretes durant els experiments s'analitzen per tal d'observar com varien les concentracions dels analits al llarg de la reacció.

### 5.4.1. Determinació de fosfat per espectrofotometria

És una tècnica analítica mitjançant la qual es mesura la quantitat relativa de llum absorbida per la mostra (absorbància) en funció d'una longitud d'ona determinada. Quan el compost absorbeix l'energia de la llum, només ho fa a determinades longituds d'ona, es a dir, tant les absorbides com les emeses depenen del compost analitzat. La longitud d'ona no varia independentment de la quantitat d'analit, ara bé, la quantitat de llum absorbida o emesa depèn de la concentració d'aquest analit.

En aquest projecte s'ha determinat la concentració dels fosfats mitjançant aquesta tècnica. La longitud d'ona emprada ha estat  $\lambda=420\text{nm}$ , que treballa fins a concentracions de  $200\text{mg/L}$ . Totes les mostres a analitzar han estat diluïdes per tal de no superar aquest màxim. Alhora, cada mostra s'ha filtrat amb un filtre de  $0,45\text{ nm}$  per evitar interferències d'impureses.

La mostra o dissolució a analitzar està formada per:  $3,5\text{mL}$  de la mostra estreta del reactor i filtrada,  $1\text{mL}$  d'una dissolució d'àcid *Vanadimolibdofosfòric* que li dona un color groc característic a la dissolució (la concentració de fosfat en la mostra és proporcional a la intensitat de color groc) i  $0,5\text{mL}$  d'aigua *MiliQ*

Un cop s'han preparat totes les dissolucions, es posen d'una en una a la cubeta que s'introdueix a l'espectrofotòmetre, que donarà l'absorbància de la mostra. Un cop obtingut el valor, es treu la mostra de la cubeta, es neteja amb aigua *MiliQ* per eliminar les possibles restes de dissolució i s'introdueix la següent.

Per obtenir la concentració de fosfat a partir de l'absorbància s'utilitza la següent equació:

$$\text{Absorbància} = a \cdot x + c \quad (10)$$

On "a" i "c" són dos paràmetres constants de la recta de calibrat de la dissolució de fosfat i "x" és la concentració de fosfat en la dissolució.

La recta de calibrat s'obté representant l'absorbància enfront d'una concentració coneguda d'analit a analitzar. Per això es preparen patrons de fosfat de 1, 5, 10, 25, 50 i  $75\text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$  i es mesura la seva absorbància en l'espectrofotòmetre a una

longitud d'ona determinada. Cada cop que s'encén l'espectrofotòmetre s'ha de passar aquests patrons abans que la mostra per calibrar-lo. Una de les rectes de calibrat obtingudes es mostra a la Figura 12.

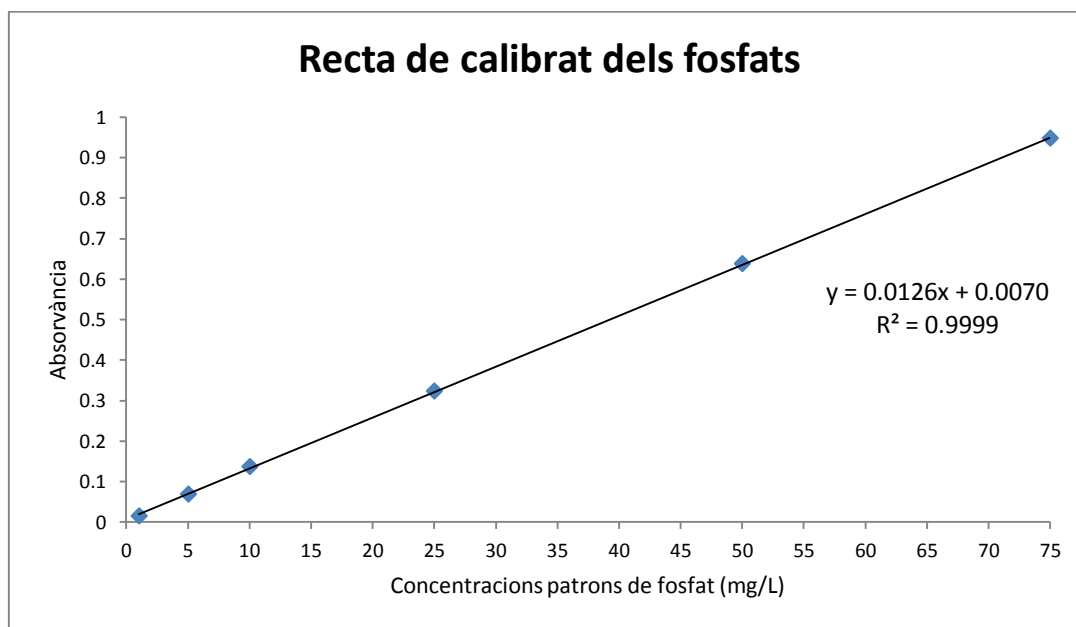


Figura 12: Recta de calibrat de fosfat

#### 5.4.2. Determinació de cations i anions per Cromatografia líquida

La cromatografia líquida és una tècnica analítica en la qual se separen els diferents components d'una mescla. Aquest mètode consta d'una fase estacionària (columna) i una mòbil (en la que se li injecta la mostra). La separació cromatogràfica és el resultat de la interacció específica de les molècules de la mostra amb les dues fases. L'equip utilitzat al laboratori en aquest projecte es mostra a Figura 13.



*Figura 13: Aparell de cromatografia utilitzat al laboratori*

Cada mostra s'ha de filtrar amb un filtre de 0,2 nm (el cromatògraf és un equip molt sensible a impureses) i es pot treballar a una concentració màxima de 300 mg/L.

En aquest projecte s'han analitzat tant els anions com els cations (Taula 5) presents a l'aigua de treball de manera simultània durant 35 minuts.

Cations	Anions
Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
K <sup>+</sup>	
Mg <sup>2+</sup>	
Ca <sup>2+</sup>	

*Taula 5: Cations i anions estudiats per cromatografia*

### 5.4.3. Valoració del bicarbonat

S'ha determinat el bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) present a diferents mostres extretes del reactor per valoració amb  $\text{HCl}$  0,001M. Per aquesta valoració es necessiten 3mL de mostra i una gota de Taronja de metil. S'aboca gota a gota la dissolució  $\text{HCl}$  fins observar el canvi de groc a ataronjat, tal i com es mostra a la Figura 14.

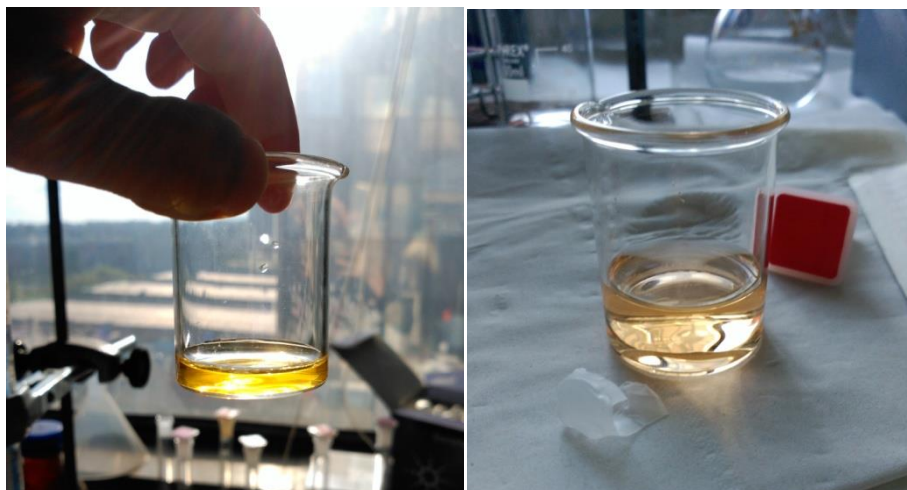


Figura 14: Color de la mostra abans (esquerra) i després (dreta) de la valoració

## 5.5. Anàlisi dels sòlids

A continuació, es detallen les tres tècniques emprades en l'anàlisi dels sòlids obtinguts dels diferents experiments realitzats al llarg del projecte.

### 5.5.1. Microscopi electrònic de rastreig

El microscopi electrònic de rastreig o SEM s'utilitza per analitzar característiques microestructurals que proporcionen informació morfològica i topogràfica sòlida de la superfície. És una tècnica mitjançant la qual s'obtenen imatges d'alta resolució i amb aparença de tres dimensions. El seu funcionament es basa en l'escombra't per un feix d'electrons en una àrea particular de l'objecte d'estudi, mentre que a un monitor es mostra la informació seleccionada depenent dels detectors disponibles.

### 5.5.2. Fluorescència d'energia dispersiva de Raigs X

La fluorescència d'energia dispersiva de Raigs X (EDS) s'utilitza per identificar i quantificar la composició elemental de les àrees específiques d'una mostra. Aquesta és bombardejada amb fotons procedents d'una font de Raigs X expulsant electrons de capes interiors de l'àtom. Llavors, els electrons de capes més externes ocupen les posicions vacants, emetent els Raigs X fluorescents durant la transició. Això es deu a que han de perdre energia per a poder ocupar els orbitals interiors. Les radiacions emeses durant la transició són mesurades amb un espectroscopi de Raigs X.

### 5.5.3. Difracció per Raigs X

La difracció per Raig X (XRD) és una tècnica mitjançant la qual es pot veure l'estructura cristal·lina d'un compost. Aquest mètode s'ha utilitzat per comprovar la presència de estruvita en els sòlids obtinguts a cada experiment.

Consisteix en fer passar un feix de raigs a través d'un cristall de mostra a una longitud d'ona determinada. La difracció és causada pels propis àtoms de la mostra que es troben disposats de manera regular i periòdica al llarg de l'estructura. La difracció segueix la Llei de Bragg (Eq. 11):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (11)$$

On  $n$  correspon al número del pla en el que incideix el raig,  $\lambda$  és la longitud d'ona,  $d$  la distància interplanar i  $\theta$  és l'angle de difracció.

La condició de difracció a qualsevol angle  $\theta$  és  $\lambda < 2d$ .

## 6. Resultats i discussió

### 6.1. Caracterització dels adsorbents

A tots els experiments s'ha treballat amb zeolites, i en total s'han fet servir tres tipus diferents: zeolita NaP-P1 del CSIC (Centre Superior d'Investigacions Científiques), zeolita NaP de IQE (Indústries Químiques de l'Ebre) i zeolita 3AH-38 de IQE.

La difracció de Raigs X de la zeolita NaP-P1 (Figura 15) mostra la presència d'aluminosilicat de sodi hidratat ( $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) i quars ( $\text{SiO}_2$ ), amb algunes traces de mullite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ).

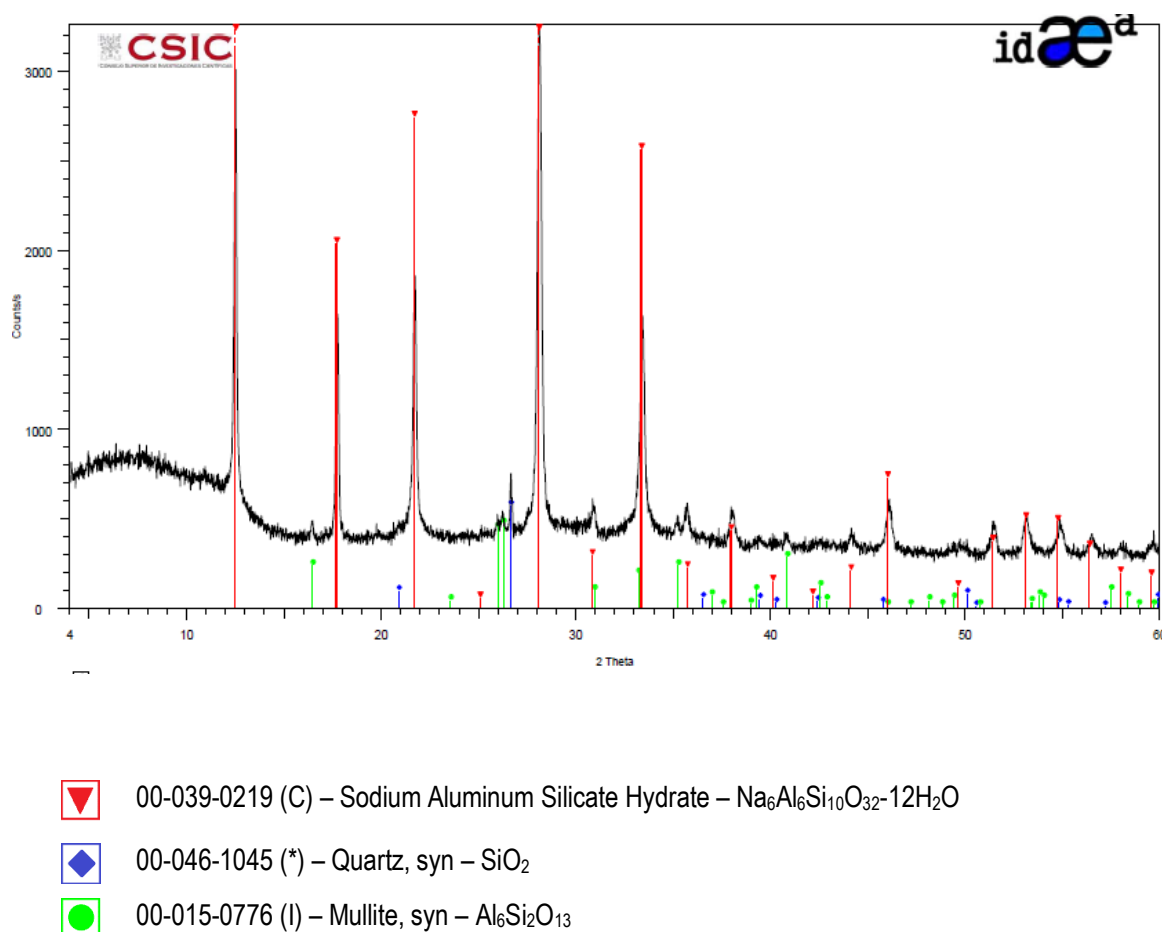


Figura 15: Difracció de Raigs X de NaP-P1 del CSIC

La difracció de Raigs X de la zeolita NaP de IQE (Figura 16) mostra dos tipus d'aluminosilicat de sodi hidratat,  $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

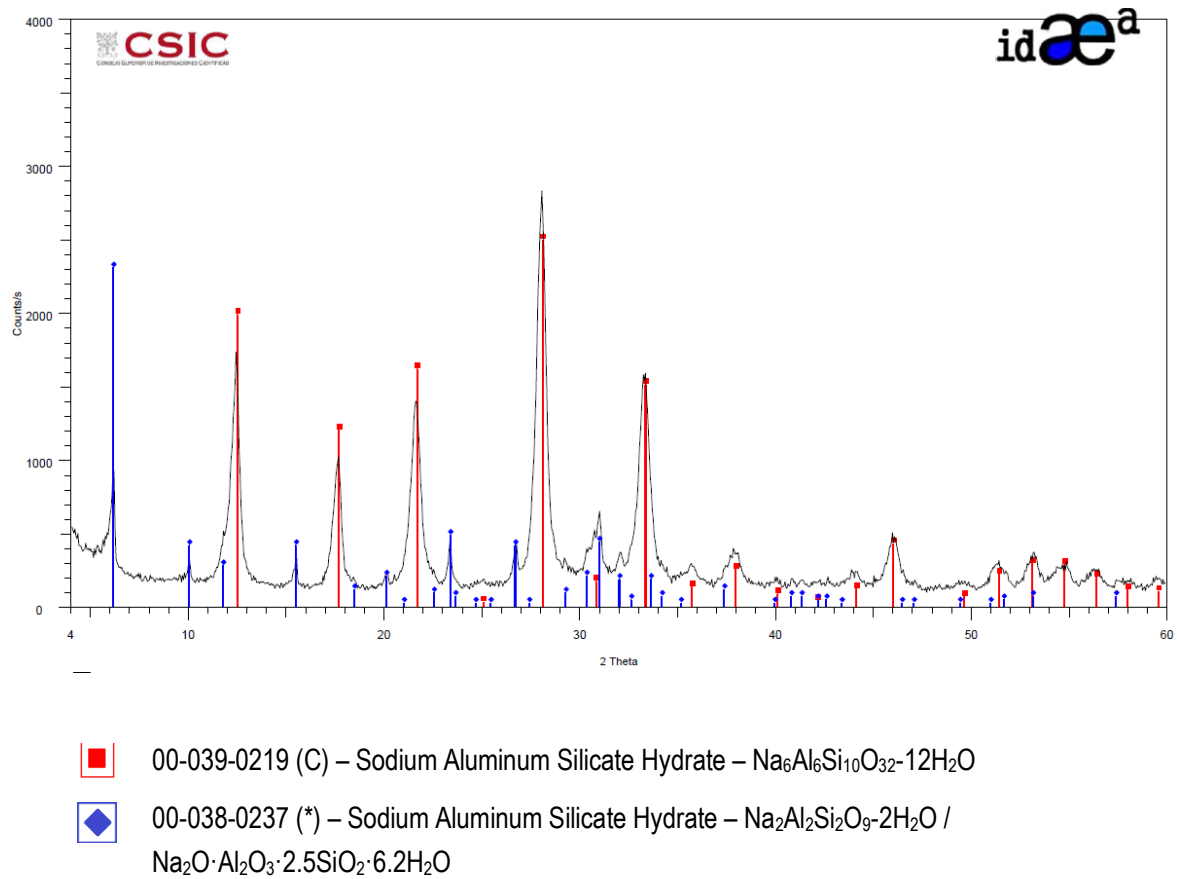
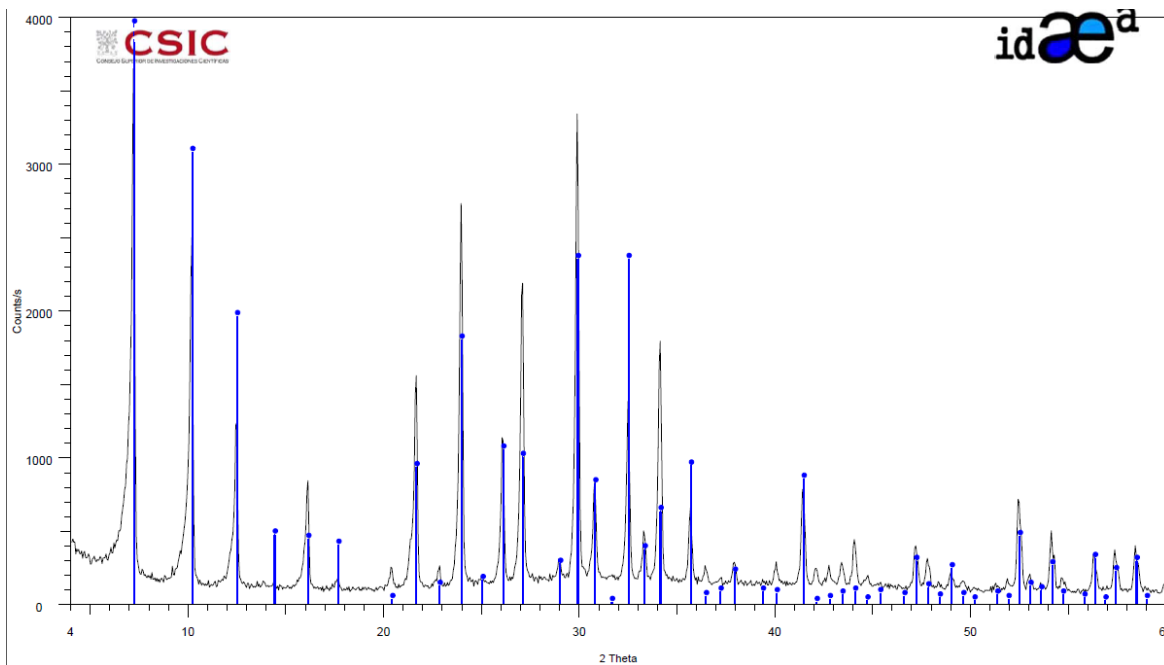


Figura 16: Difracció de Raigs X de NaP de IQE

En el cas de la zeolita 3AH-38, només s'ha detectat l'espècie aluminosilicat de potassi hidratat, tal i com es mostra a la Figura 17.



00-039-0219 (C) – Potassium Aluminum Silicate Hydrate –  $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 20H_2O$

Figura 17: Difracció de Raigs X de 3AH-38 de IQE

## 6.2. Mecanismes d'adsorció

D'acord amb els fonaments d'intercanvi d'ions entre fases sòlida i líquida, el procés de bescanvi iònic entre la zeolita i una solució aquosa d'amoni es pot expressar amb la següent reacció:

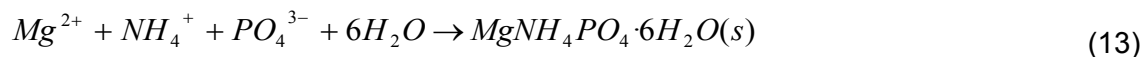


On  $M$  representa els cations bescanviables en la zeolita i  $n$  és el nombre de càrrega elèctrica. Els cations bescanviables en una zeolita són  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  i  $Mg^{2+}$  [28].



### 6.3. Mecanismes de precipitació

La precipitació d'estruvita succeeix en presència de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  i  $PO_4^{3-}$ , d'acord a la següent reacció:



Per produir cristalls d'estruvita s'ha de treballar amb magnesi en excés, per això s'addiciona MgO al reactor. Les millors condicions de precipitació són a pH compresos entre 8 i 9, on el nitrogen dissolt es troba majoritàriament com amoni i no com amoníac [29].

Tot i així, nombrosos estudis han notificat la formació d'estruvita en l'interval de pH de 7-11. En aquest interval de pH, es poden formar alguns cristalls com fosfat trimagnèsic  $[Mg_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ , newberyite  $[MgHPO_4 \cdot 3H_2O]$  i bobierite  $[Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$ . El pH de la solució i la concentració de magnesi i fosfat controla la formació d'aquests cristalls [29].

### 6.4. Eliminació simultània de concentracions d'amoni i fosfat d'una aigua residual dins d'un reactor Batch

S'han dut a terme diferents experiments d'eliminació de fòsfor i amoni, afegint dins d'un reactor Batch els reactius MgO per reduir la concentració de fosfats i zeolites sòdiques i/o potàssiques per reduir la concentració d'amoni.

#### 6.4.1. Variació d'ordre dels reactius dins del reactor

En primer lloc, es duen a terme tres experiments en els quals l'única variació és l'ordre alhora d'afegir els reactius per a l'eliminació d'amoni i fosfat. En tots els experiments s'ha addicionat MgO per augmentar la concentració de magnesi i així promoure la precipitació d'estruvita, i la zeolita NaP-P1 com espècie eliminadora d'amoni. En els tres casos s'ha partit de les mateixes concentracions inicials d'amoni i fosfat, 574mg/L i 157 mg/L respectivament.

En el primer experiment, s'ha afegit al minut 0 el reactiu MgO fins eliminar el màxim de concentració de fosfats (cicle 1). En el segon cicle, s'ha afegit la zeolita NaP-P1. Finalment, al tercer cicle s'ha fixat el pH mitjançant una bomba peristàltica i una dissolució HCl 1M. Les concentracions finals obtingudes de fosfat i amoni a l'aigua problema després de ser tractada són 37mg/L i 289mg/L respectivament.

Al segon experiment, primer s'ha treballat amb la zeolita NaP-P1 (cicle 1), després s'ha fixat el pH entre 8,3 i 8,5 i a l'últim cicle s'ha afegit el reactiu MgO. Les concentracions finals són 55mg/L de fosfat i 284mg/L d'amoni.

Finalment, al tercer experiment s'han afegit ambdós reactius alhora i, a continuació, s'ha fixat el pH. S'han obtingut finalment unes concentracions de fosfat i amoni 59mg/L i 228mg/L respectivament.

S'ha fixat el pH perquè, al afegir els reactius el pH ha augmentat a valors entre 9 i 10, i a  $\text{pH} > 9$  l'adsorció d'amoni disminueix. Aquesta disminució es deu a la conversió eventual de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NH}_3$  per la presència d'ions hidroxil ( $\text{OH}^-$ ) a pH elevats, d'acord a la següent reacció [19]:



Amb la conversió d'amoni a amoníac, la zeolita NaP-P1 ja no pot fer el bescanvi iònic del catió  $\text{NH}_4^+$  per la seva sal metàl·lica (en aquest cas  $\text{Na}^+$ ), reduint el percentatge d'amoni eliminat a l'aigua de treball. Alhora, aquesta conversió també perjudica la formació d'estruvita, que només capta el nitrogen present a l'aigua en forma d'amoni, tal i com es mostra a l'equació 13 [19].

Però, com es pot veure a la reacció número 15, és una reacció reversible. Treballant a un medi més àcid fixant el pH a valors propers a 8, la presència de protons reverteix la reacció i es té de nou amoni com a forma predominant de nitrogen a l'aigua.



A la Taula 6 es resumeixen els resultats obtinguts:

	$[\text{PO}_4^{3-}]_0$ (mg/L)	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mg/L)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mg/L)	$[\text{NH}_4^+]$ (mg/L)	% Eliminació de $\text{PO}_4^{3-}$	% Eliminació de $\text{NH}_4^+$
<b>Exp 1</b>	157	574	37	289	76	50
<b>Exp 2</b>	157	574	55	284	65	51
<b>Exp 3</b>	157	574	60	228	62	60

Taula 6: Concentracions inicials i finals amb el corresponent percentatge d'eliminació de fosfat i amoni a l'aigua problema

En base a les concentracions finals obtingudes en els tres casos, l'ordre no ha afectat considerablement al percentatge eliminat de fòsfor i amoni a l'aigua residual. Per aquest motiu, s'ha decidit que en els experiments futurs s'afegirien ambdós reactius alhora, per estalviar temps i reduir el consum d'energia elèctrica.

En canvi, el pH si ha tingut influència sobre els percentatges d'eliminació, especialment en el fòsfor, tal i com s'explica en el següent apartat.

#### 6.4.2. Efecte del pH en l'eliminació d'amoni i fosfat

Com s'ha comentat anteriorment, s'han realitzat tres experiments on s'ha ajustat el pH entre 8.3-8.5 en diferents cicles de l'experiment, en funció de l'ordre en que s'han afegit els reactius al reactor.

Les Figures 18 i 19 corresponen al primer experiment, on es van obtenir uns percentatges d'eliminació de fosfat i amoni de 76% i 50% respectivament. Com es pot observar, durant el cicle 1 i 2 el pH es troba entre 8 i 10. Al cicle 3, al fixar el pH entre 8,3 i 8,5 es redueix l'amoni un 12% més respecte el cicle 2.

Les reaccions del MgO amb els fosfats i de la zeolita NaP-P1 amb l'amoni són reaccions ràpides, on en ambdós casos s'aconsegueix reduir la meitat de la concentració als 5 primers minuts.

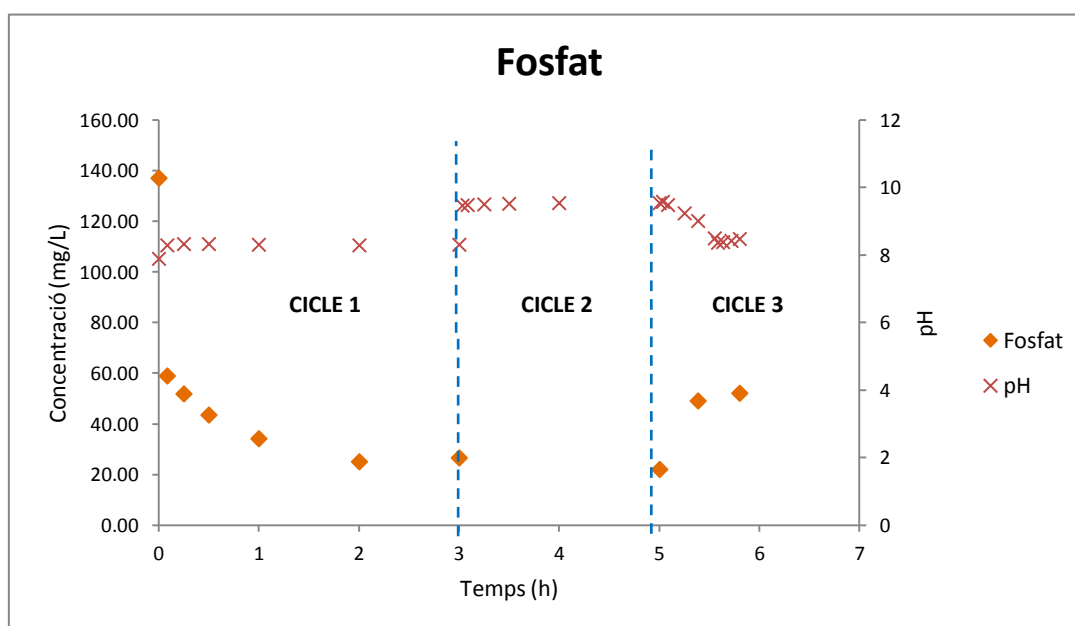


Figura 18: Concentració de fosfat i evolució del pH en funció del temps

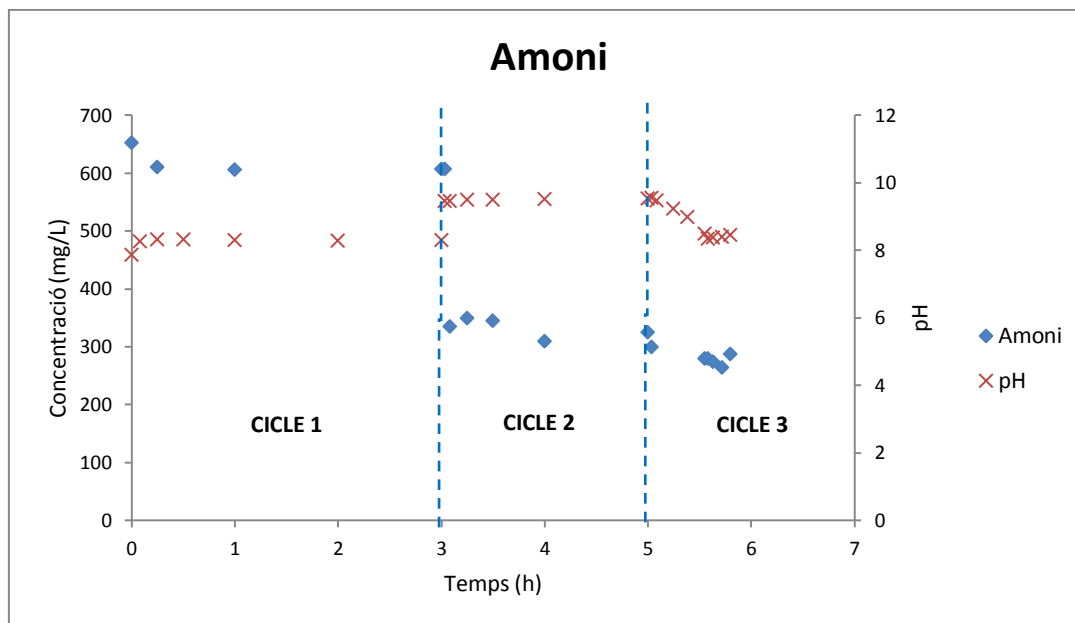


Figura 19: Concentració d'amoni i evolució del pH en funció del temps

S'observa a la Figura 18 que l'augment de pH té un efecte positiu en l'eliminació del fòsfor dissolt a l'aigua de treball. En canvi, amb la disminució de pH al cicle 3 la concentració de fòsfor comença a créixer de nou. El mateix comportament s'observa als altres dos experiments a l'etapa de fixació del pH.

A la Figura 19 no es veu una reducció important d'amoni al primer cicle; no és fins afegir la Zeolita que es redueix. Això ens pot indicar que no ha precipitat com a estruvita juntament amb els fosfats, que sí s'han reduït a la primera etapa, sinó que el procés de bescanvi iònic entre la zeolita i l'amoni és la principal reacció d'eliminació del  $\text{NH}_4^+$ . Es decideix analitzar per cromatografia les concentracions dels cations i anions presents a l'aigua, especialment les concentracions de calci i magnesi al llarg de l'experiment, per estudiar la possibilitat de precipitació de fosfats de magnesi i fosfats de calci en comptes d'estruvita.

Com es pot veure a la Figura 20, existeix una relació important entre l'eliminació de fosfats i la presència calci i magnesi dissolts.

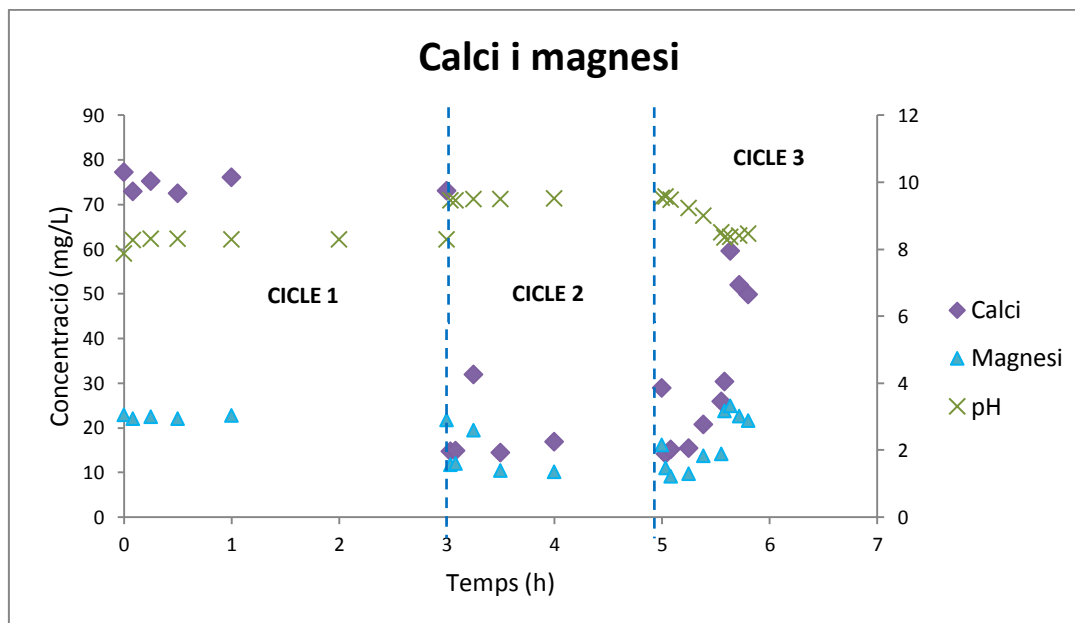


Figura 20: Concentracions dels cations calci i magnesi i evolució del pH en funció del temps

Les concentracions d'ambdós cations són constants al primer cicle, on el pH creix una mica als primers 5 minuts però després es manté constant a 8,3. Es dedueix que en aquesta etapa el fosfat ha precipitat amb el magnesi procedent del reactiu MgO quan s'ha afegit al reactor, i per això tampoc es produeix un augment de concentració de magnesi a l'aigua problema.

Al afegir la zeolita NaP-P1, si que es pot apreciar un creixement de pH, on especialment la concentració de calci disminueix. Això és degut a que gran part del calci dissolt a l'aigua és captat pels fosfats presents, i precipita com a fosfats de calci. Els fosfats de calci són formes de precipitació que es veuen molt afavorides a intervals de pH de 9-10. Tot i que els fosfats de magnesi també prefereixen un pH superior a 8, no es troben tan influenciats pel pH i l'augment de percentatge de fòsfor precipitat no és tan evident [30].

Quan el pH es fixa al cicle 3, augmenten especialment les concentracions de calci en dissolució, i en menor mesura les de magnesi. Això és degut a que, com s'ha dit anteriorment, els fosfats de calci i magnesi són formes de precipitació que succeeixen a un pH més alcalí [30].

Junt amb l'augment de la concentració de fosfats al llarg del tercer cicle que s'ha observat a la Figura 18, tornem a la hipòtesis de que s'estigui precipitant tot el fosfat com a fosfat de calci i magnesi, en comptes de precipitar junt amb l'amoni com a estruvita.

Efectivament, un cop realitzat l'anàlisi dels sòlids obtinguts en l'experiment no s'ha trobat precipitació d'estruvita per Difracció Raigs X, però sí s'ha identificat fosfats de calci i magnesi amorfs amb el mètode SEM.

Respecte els altres cations i anions, el seu comportament és l'esperat. Tal i com s'observa a la Figura 21, el  $\text{Na}^+$  creix considerablement al afegir la zeolita sòdica, ja que es produeix el seu alliberament per bescanvi iònic amb l'amoni, que és adsorbit per la Zeolita.

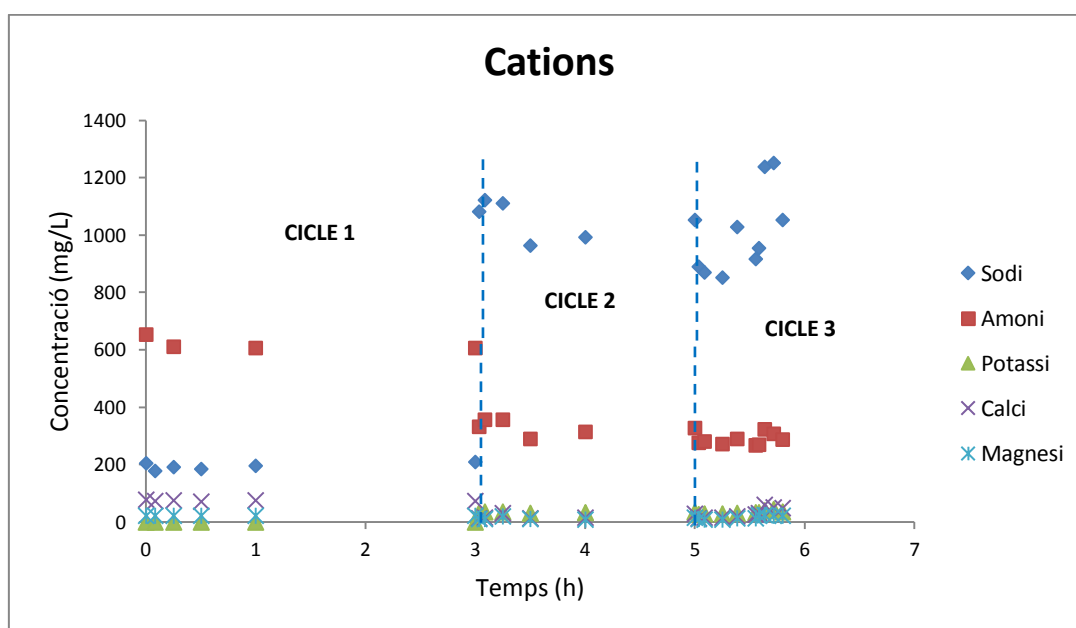


Figura 21: Concentracions dels cations en funció del temps

A la Figura 22, es veu com la concentració de  $\text{Cl}^-$  augmenta progressivament a la tercera etapa, amb l'addició dosificada de la bomba peristàltica.

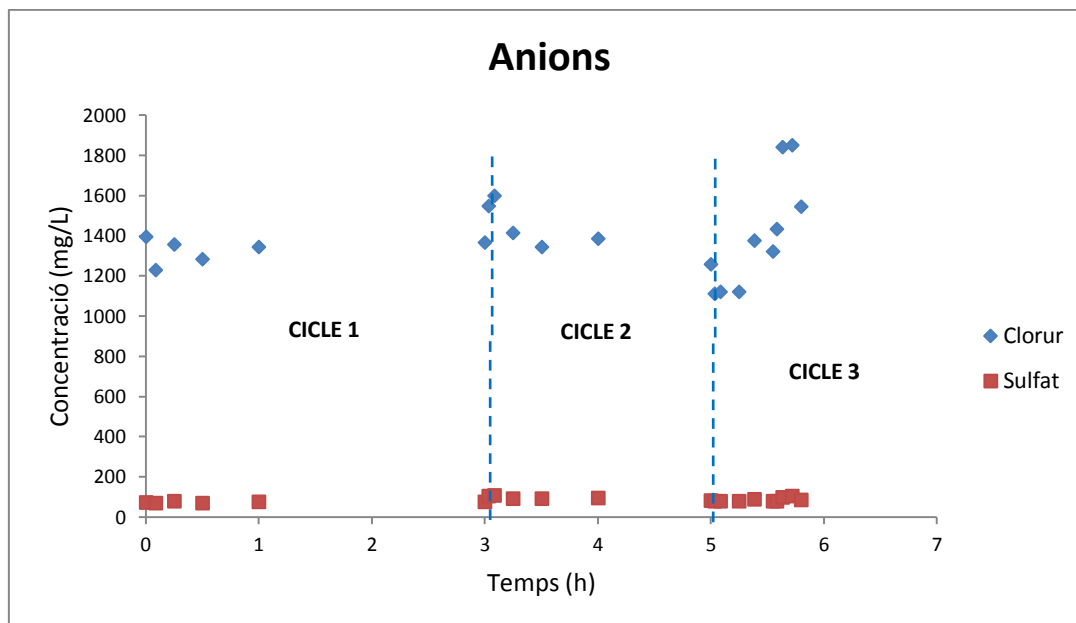


Figura 22: Concentracions dels anions en funció del temps

#### 6.4.3. Efecte de la variació de l'estequiometria a la reacció

S'han realitzat cinc experiments que es poden dividir en dos grans blocs: a tres dels experiments s'ha calculat la quantitat de reactiu MgO amb relació estequiomètrica  $\text{MgO}:\text{PO}_4^{3-}$  (1:1), i la quantitat de zeolita NaP-P1 amb la seva capacitat d'adsorció (Q). Aquests experiments són els descrits anteriorment, on l'addició dels reactius s'ha fet per etapes. En els dos experiments restants, la relació estequiomètrica  $\text{MgO}:\text{PO}_4^{3-}$  és 3:1, i s'aboca zeolita en excés respecte la seva Q. En ambdós experiments s'han afegit els reactius alhora, ja que s'ha conclòs que l'ordre d'addició no influeix considerablement als resultats obtinguts, i no s'ha fixat el pH en cap moment perquè és contraproduent per a la precipitació dels fosfats.

##### 6.4.3.1. Variació de la concentració inicial de fosfats a l'aigua problema

Del bloc dels tres experiments que han treballat amb relació 1:1 s'ha partit de concentracions inicials corresponents a la primera aigua de treball (157mg/L de fosfat i 574mg/L d'amoni). L'altre bloc correspon a la segona aigua, on es va doblar la concentració de fòsfor. En aquest segon bloc s'ha afegit més quantitat de reactius respecte del primer, per aconseguir una eliminació igual o per sobre del 90% d'ambdós nutrients.

A la Taula 7 es mostra els diferents percentatges d'eliminació obtinguts, on s'observa com especialment el fosfat és eliminat amb una eficiència pràcticament del 100%.

		% Eliminació de $\text{PO}_4^{3-}$	% Eliminació de $\text{NH}_4^+$
<b>Bloc 1</b>	Experiment 1	73	56
	Experiment 2	60	56
	Experiment 3	57	60
<b>Bloc 2</b>	Experiment 4	70	81
	Experiment 5	99	78

*Taula 7: Percentatge de fosfat i amoni eliminat en els diferents experiments de cada bloc*

#### 6.4.3.2. Eficiència en l'eliminació d'amoni amb dues zeolites sòdiques diferents

Les figures 23 i 24 representen els experiments 4 i 5, on s'han obtingut millors resultats d'eliminació. En aquests dos experiments l'única diferència és la zeolita que s'ha fet servir. En l'experiment 4, s'ha continuat amb el procediment habitual de la zeolita NaP-P1 del CSIC. En l'experiment 5, s'ha fet servir la zeolita NaP de IQE, característica pel seu color blanc.

Com s'ha observat a la Taula 7, amb el canvi de zeolita no existeix una millora en el percentatge d'eliminació d'amoni.

Respecte l'eliminació de fosfats, amb 0,6g de reactiu MgO arribem al 100% d'eliminació en el primer minut. Per tant, és possible que 0,6g de MgO sigui quantitat excessiva, i que l'interval òptim per eliminar totalment el fòsfor i no malgastar reactiu es trobi entre els 0,1g que es van emprar als experiments del primer bloc i els 0,6g del segon bloc. Per contra, 50g de zeolita, tant NaP-P1 com NaP, continua sent quantitat insuficient per eliminar completament la concentració d'amoni. Tot i així, s'han obtingut bons percentatges d'eliminació en ambdós experiments.



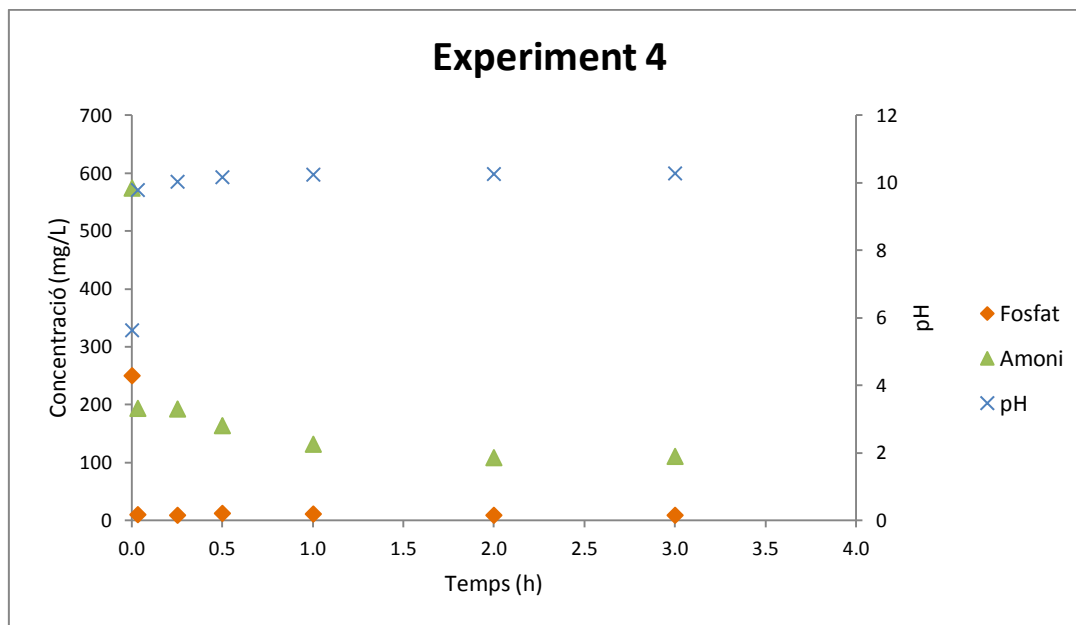


Figura 23: Concentracions d'amoni i fosfat i evolució del pH en funció del temps

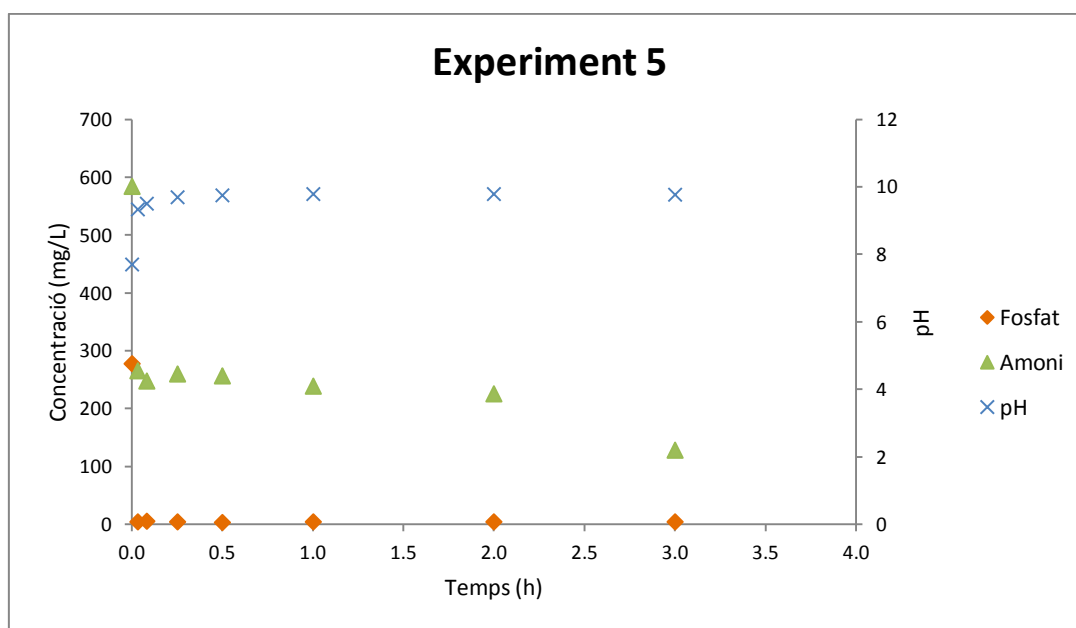


Figura 24: Concentracions d'amoni i fosfat i evolució del pH en funció del temps

Les concentracions finals han estat 8,5mg/L de fosfat i 111mg/L d'amoni a l'experiment 4, i 4,3mg/L de fosfat i 129mg/L d'amoni al cinquè experiment.

#### 6.4.4. Optimització del procés

Després de comprovar que 0,6g de MgO eren excessius i que 50g de zeolita sòdica (tant tipus NaP-P1 com NaP) eren insuficients, s'ha realitzat un últim experiment per optimitzar el procés, cercant les quantitats mínimes per obtenir la màxima eficiència d'eliminació possible. S'ha treballat amb la mateixa aigua que al quart i al cinquè experiment.

Estudis anteriors van reportar que el bescanvi iònic entre sals metàl·liques i  $\text{NH}_4^+$  segueix l'ordre de preferència  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , sent  $\text{Na}^+$  el més fàcilment intercanviable [31]. No obstant això, en aquests estudis la presència individual d'ions metàl·lics després del seu alliberament per intercanvi iònic va influir negativament en la precipitació d'estruvita, que segueix l'ordre de preferència  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  per formar els seus cristalls [31].

Però, quan  $\text{Ca}^{2+}$  està present de forma individual a les aigües residuals estudiades, ha demostrat una alta tendència a formar fosfat de calci amorf, impedit la formació d'estruvita. Per intentar aconseguir la precipitació de cristalls  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sense afectar l'eliminació d'amoni, s'ha decidit utilitzar la zeolita potàssica, per tant, en aquest experiment s'ha fet servir la zeolita 3AH-38.

L'experiment consta d'un total de sis cicles. Als tres primers cicles s'ha addicionat progressivament quantitats de 0,15g, 0,1g i 0,05g de MgO respectivament. Després de 8 hores d'experiment, amb 0,3g totals de MgO s'ha arribat a una concentració final de 9,1mg/L de fosfat, corresponent a un 97% d'eliminació.

A la figura 25 es pot observar la disminució progressiva de la concentració de fòsfor per etapes.

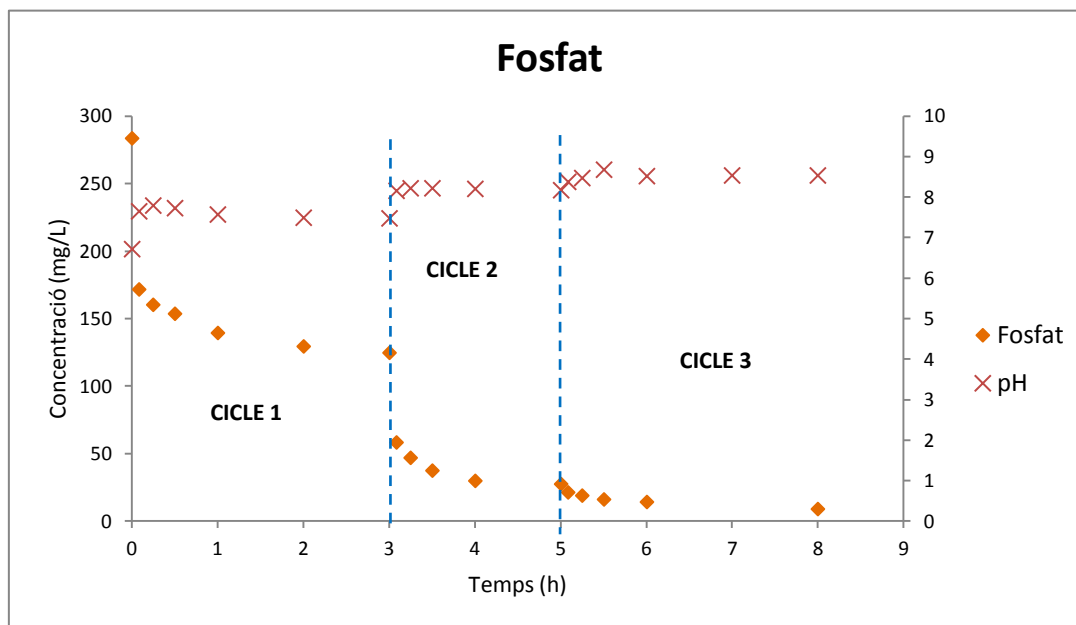


Figura 25: Concentració de fosfat i evolució del pH en funció del temps

A continuació, s'han afegit de forma distribuïda un total de 70g de zeolita 3AH-38 al llarg de tres cicles més. Al cap de 34 hores, la concentració final d'amoni ha estat de 64mg/L.

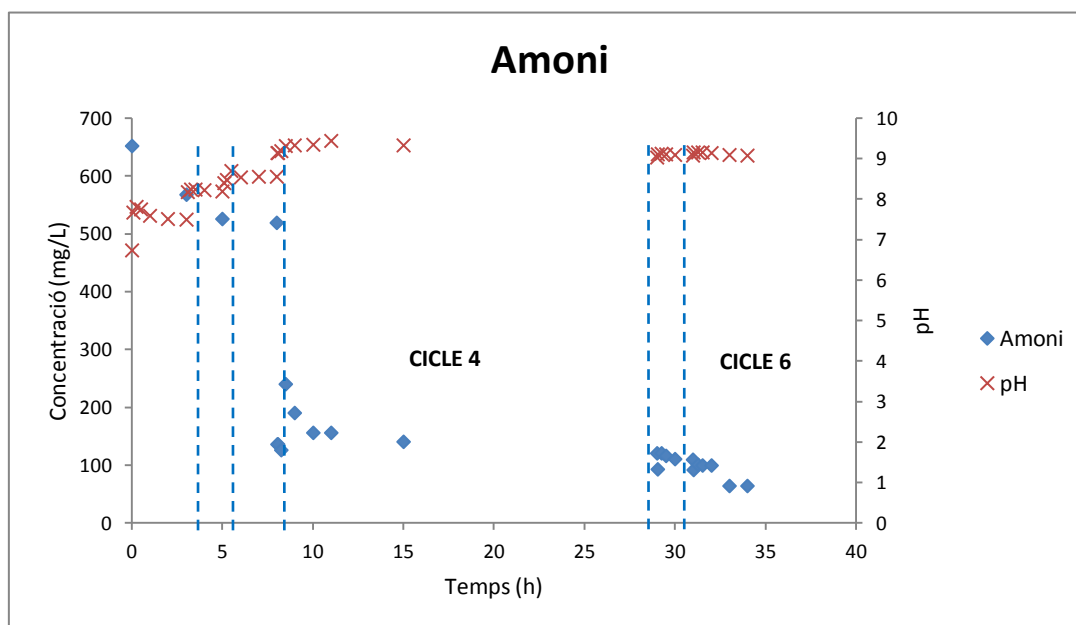


Figura 26: Concentració d'amoni i evolució del pH en funció del temps

En el període de 15 hores fins a 21 hores es va deixar funcionant el reactor tota la nit. És per això que no es tenen dades en aquest interval de temps, tal i com es pot veure a la Figura 26.

Al quart, cinquè i sisè cicle s'observa una tendència no vista amb la zeolita sòdica. Fins ara s'ha vist que l'eliminació d'amoni era un procés ràpid que pràcticament està complet als primers 5 minuts de contacte. En canvi, amb la zeolita potàssica es produeix primer aquesta forta baixada de concentració, però passats 30 minuts torna a pujar i és a partir de llavors quan la concentració baixa de forma progressiva. Això ens indica que fins que no passen els primers 30 minuts d'afegir la zeolita potàssica el bescanvi iònic amb l'amoni no s'estabilitza.

A la Taula 8 s'ha resumit les concentracions finals i el percentatge d'eliminació corresponent a cada etapa o cicle respecte a l'anterior:

	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg/L)	% Eliminació de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	% Eliminació de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
CICLE 1	125	567	56	13
CICLE 2	28	525	78	7,4
CICLE 3	9,1	518	67	1,3
CICLE 4	n.d.	120	n.d.	77
CICLE 5	n.d.	109	n.d.	9,2
CICLE 6	n.d.	64	n.d.	41
<b>TOTAL</b>			<b>97</b>	<b>90</b>

n.d. = no data

*Taula 8: Concentracions finals i percentatges d'eliminació per cada cicle d'amoni i fosfat*

Amb els resultats obtinguts, s'arriba a la conclusió que es requereixen la meitat de grams de MgO (0,3g) per obtenir els mateixos resultats que emprant 0,6g, com s'ha fet en els experiments del segon bloc (experiments 4 i 5). En canvi, per obtenir un percentatge d'eliminació d'amoni igual o superior al 90% es necessiten un mínim de 70g de zeolita potàssica 3AH-38.

Per contra, a l'anàlisi del sòlid per Difracció per Raigs X no s'ha trobat tampoc presència de cristalls d'estruvita. Es continuen detectant formes amorfes de fosfats de calci i magnesi amb el mètode SEM.

### 6.4.5. Efecte d'altres espècies presents a l'aigua

Els cations presents a l'aigua real tenen un paper important en el procés d'eliminació i recuperació de fòsfor i nitrogen dissolt. No només limiten o beneficien el percentatge eliminat, sinó que determinen quasi per complet el precipitat després del tractament.

#### 6.4.5.1. Interferències del calci en la formació d'estruvita

El catió calci ( $\text{Ca}^{2+}$ ) s'ha demostrat que interfereix i impedeix en gran mesura la formació d'estruvita en el tractament d'aigües residuals. Competeix amb els cations magnesi i amoni pels ions ortofosfats, per tal de formar precipitats com l'hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) i fosfats de calci amorfs [32].

La precipitació de fosfats de magnesi i fosfats de calci amorfs està fortament associada amb la presència d'elevada concentració de  $\text{Ca}^{2+}$  i relativament baixa concentració  $\text{NH}_4^+$  a l'aigua real [20].

La Figura 27 correspon a les concentracions dels diferents cations al quart experiment.

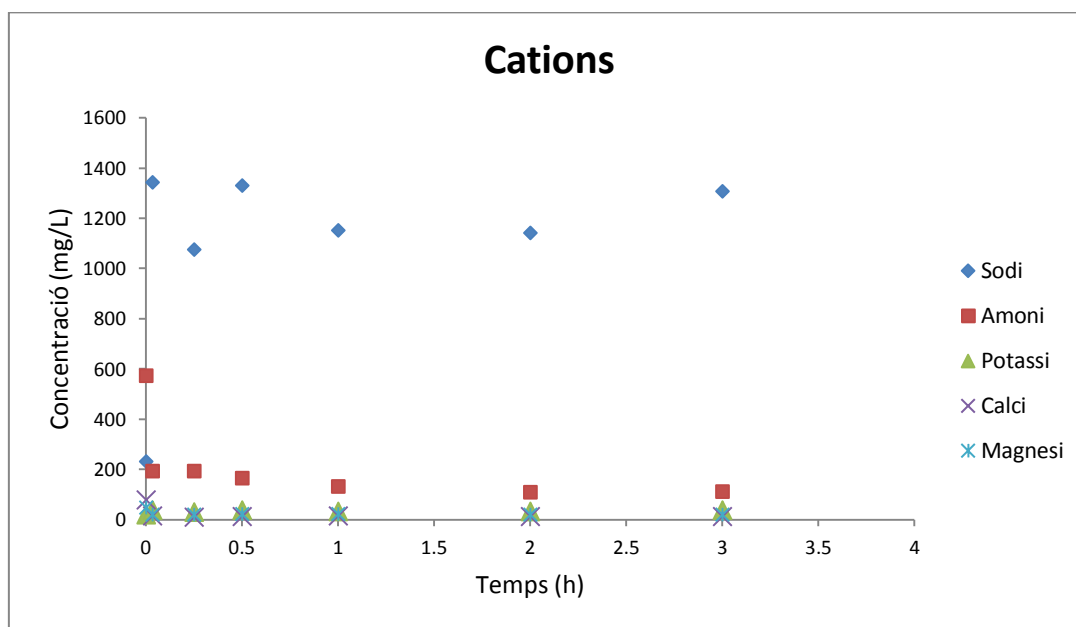


Figura 27: Concentracions dels diferents cations en funció del temps

A la Figura 27 es pot observar el bescanvi iònic amb l'augment de  $\text{Na}^+$  alliberat per la zeolita, que capta  $\text{NH}_4^+$  en el seu lloc. Al disminuir la concentració d'amoni, els cations  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  tenen l'oportunitat de precipitar amb els fosfats presents. Per a la precipitació d'estruvita es requereixen elevades concentracions d'amoni que puguin fer competència amb el calci i el magnesi per captar els ortofosfats i precipitar com cristalls d'estruvita [20].

Per fer un estudi més complert, s'han calculat les relacions molars entre les diferents espècies. En general, una relació molar  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  major de 0,2 es converteix en un obstacle per a la precipitació d'estruvita; una relació de 0,5 a 1 dificulta considerablement la formació d'estruvita i afecten a la puresa dels precipitats, i una relació més alta que 0,75 a 1 restringeix la formació d'estruvita.

Respecte la relació  $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ , si la relació molar és superior al ràtio 0,5 a 1 interfereix en la formació d'estruvita i en la seva puresa [32].

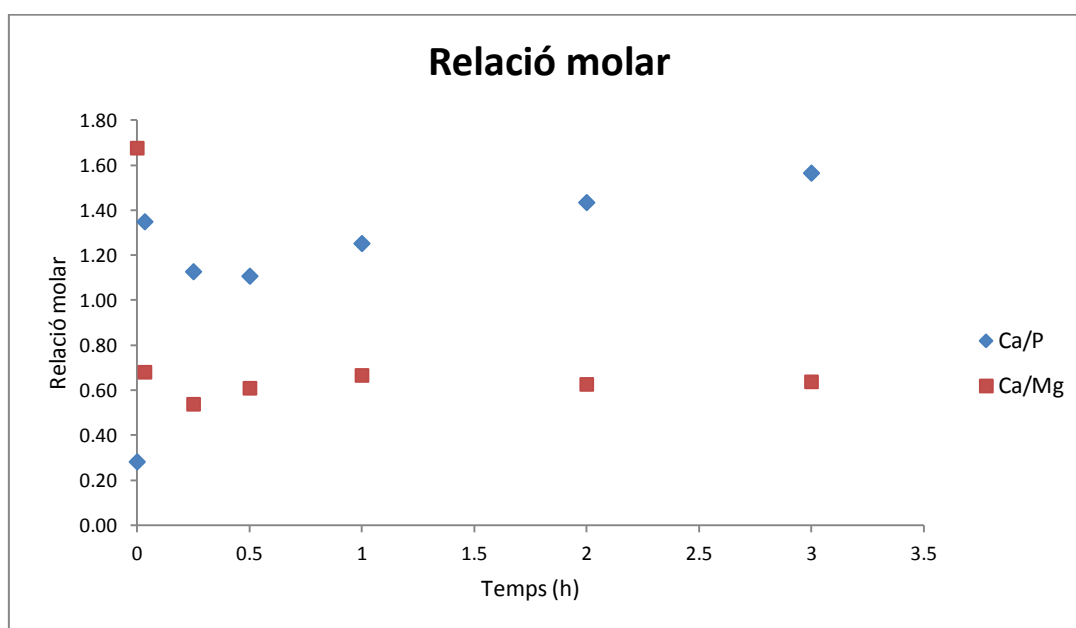


Figura 28: Relació molar entre diferents espècies d'estudi en funció del temps

Com es mostra a la Figura 28, la relació molar  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  a partir del minut 0 es troba al ràtio 0,5-1, dificultant considerablement la formació d'estruvita. Respecte la relació molar entre  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  és superior a 1, condició negativa també per a la precipitació dels cristalls d'estruvita.

A l'últim experiment, on s'ha fet servir la zeolita potàssica 3AH-38 com a espècie d'adsorció d'amoni, els resultats són molt semblants. A la Figura 29, la línia divideix la primera part d'optimització només de MgO i posterior l'adició de 3AH-38. Com es pot observar, en el procés on només intervé el reactiu MgO els cations creixen lleugerament. Quan s'afegeix la zeolita potàssica al reactor, es produeix una disminució quasi instantània d'amoni amb el conseqüent augment dels cations sodi i potassi, i desaparició total dels cations calci i magnesi, precipitats en forma amorfa amb els fosfats.

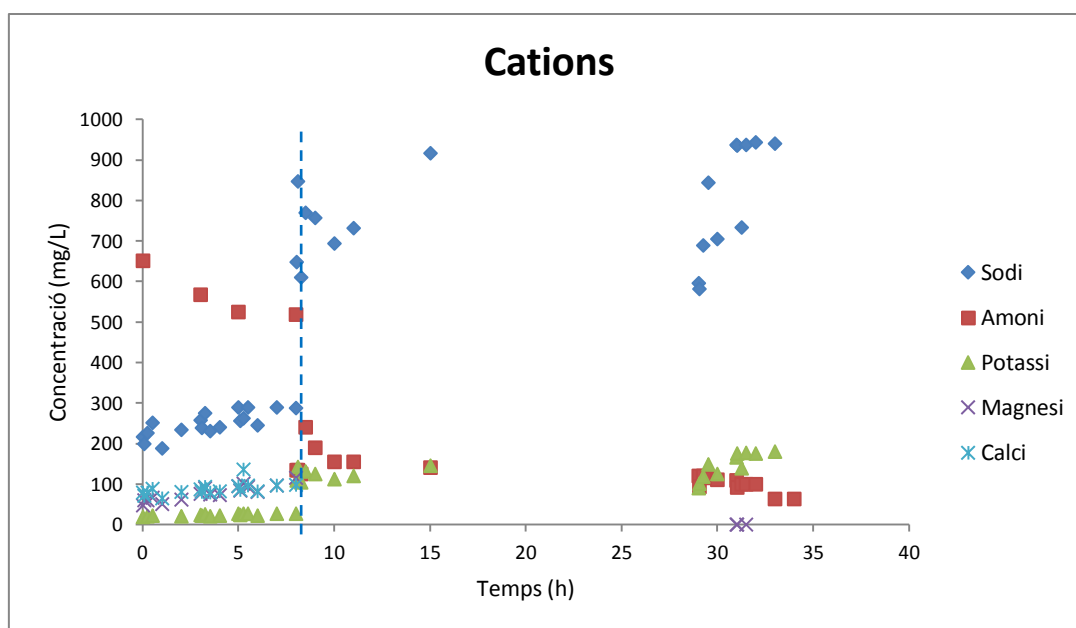


Figura 29: Concentracions dels cations en funció del temps

#### 6.4.5.2. Participació dels ions carbonat i bicarbonat en la formació d'estruvita

La precipitació de fosfats de calci es veu afavorida amb l'augment de l'alcalinitat en el rang de pH 7,5 a 10 [32]. L'alcalinitat és la capacitat de l'aigua de neutralitzar àcids i representa la suma de les bases presents en aquesta aigua. L'alcalinitat de les aigües residuals està determinada generalment per el contingut de carbonats, bicarbonats i hidròxids.

Per contra, el carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) i bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) en condicions d'alta alcalinitat pot inhibir la formació de fosfats de calci amb la precipitació de carbonat càlcic ( $\text{CaCO}_3$ ). Per tant, la precipitació del carbonat càlcic pot ser una tècnica de tractament previ factible per reduir la interferència de calci en la formació d'estruvita [32].



A la Figura 30 es representa gràficament la concentració de bicarbonat al llarg del quart experiment. Com es pot observar, la seva concentració creix juntament amb l'augment de pH. Tot i treballar a condicions força alcalines (pH per sobre de 10), és evident que no ha precipitat en carbonat de calci o que la precipitació ha estat mínima. Això ens indica que el calci ha estat captat casi per complet per els ions ortofosfats.

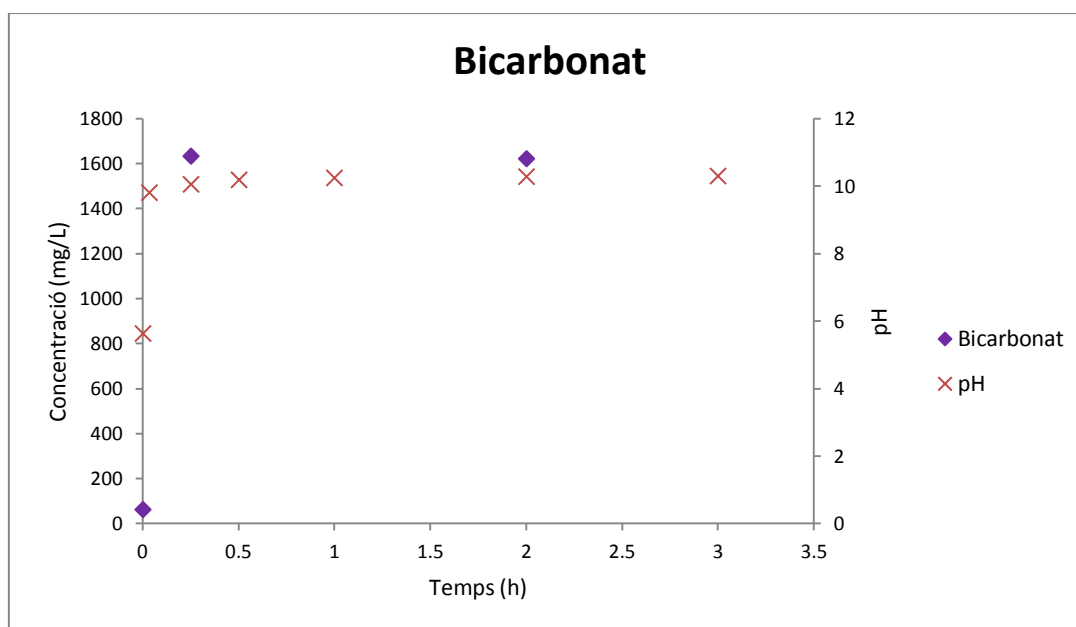


Figura 30: Bicarbonat present a l'aigua de treball en funció del temps

El comportament a l'últim experiment també és el mateix, tal i com es mostra a la Figura 31. Amb l'augment de pH augmenta la concentració de bicarbonat, ja que no està precipitant com a carbonat càlcic. L'ió  $\text{PO}_4^{3-}$  és més competitiu que  $\text{HCO}_3^-$  per captar  $\text{Ca}^{2+}$ . Es requeriria una concentració de carbonat o bicarbonat més elevada per la precipitació preferencial de carbonat de calci envers la dels fosfats de calci.



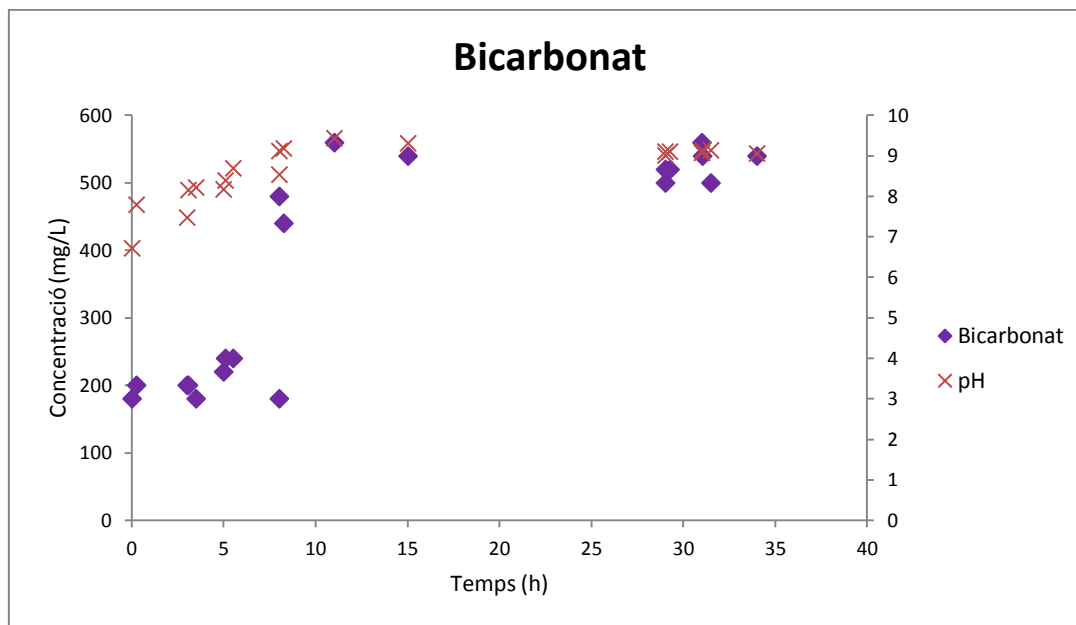


Figura 31: Bicarbonat present a l'aigua de treball en funció del temps

## 6.5. Caracterització dels sòlids

Dels sis experiments realitzats, la precipitació d'estruvita no ha estat observada per Difracció per Raigs X (XRD) a cap d'ells. No obstant això, una barreja de fosfats de calci i magnesi amorfs ha estat detectada pel mètode SEM. La precipitació química pot succeir en la forma de precipitats amorfs (la estructura dels ions i molècules no ha estat disposada en un patró de repetició ordenada) o com a cristalls (les molècules i ions sí estan ordenats i es repeteix la mateixa disposició al llarg de l'estructura).

La naturalesa dels precipitats amorfs no pot ser detectada per XRD. En canvi, el microscopi SEM-EDX fa que sigui possible realitzar un microanàlisi de les partícules individuals per identificar la composició elemental de precipitats.

La figura 32 mostra l'espectrograma EDS de la mostra obtinguda a l'experiment 2, on es va addicionar al reactor NaP-P1 i MgO. Tot i que al XRD no s'ha trobat presència de cap mineral amb Mg, Ca i P en forma de cristall, és evident que han precipitat però en forma amorfa.

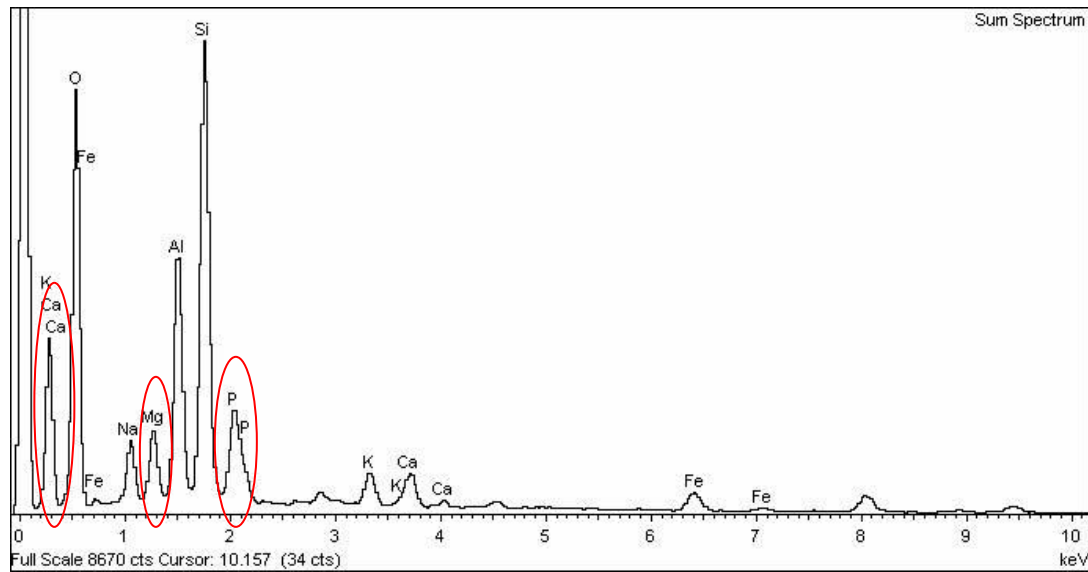


Figura 32: Espectròmetre d'Energia Dispersiva de Raigs X (EDX)

Les imatges realitzades pel microscopi electrònic de rastreig del precipitat obtingut al segon experiment es mostren a la Figura 33. La part blanca correspon a la posició del component detectat. És evident la presència de fosfat de magnesi amorf en el precipitat.

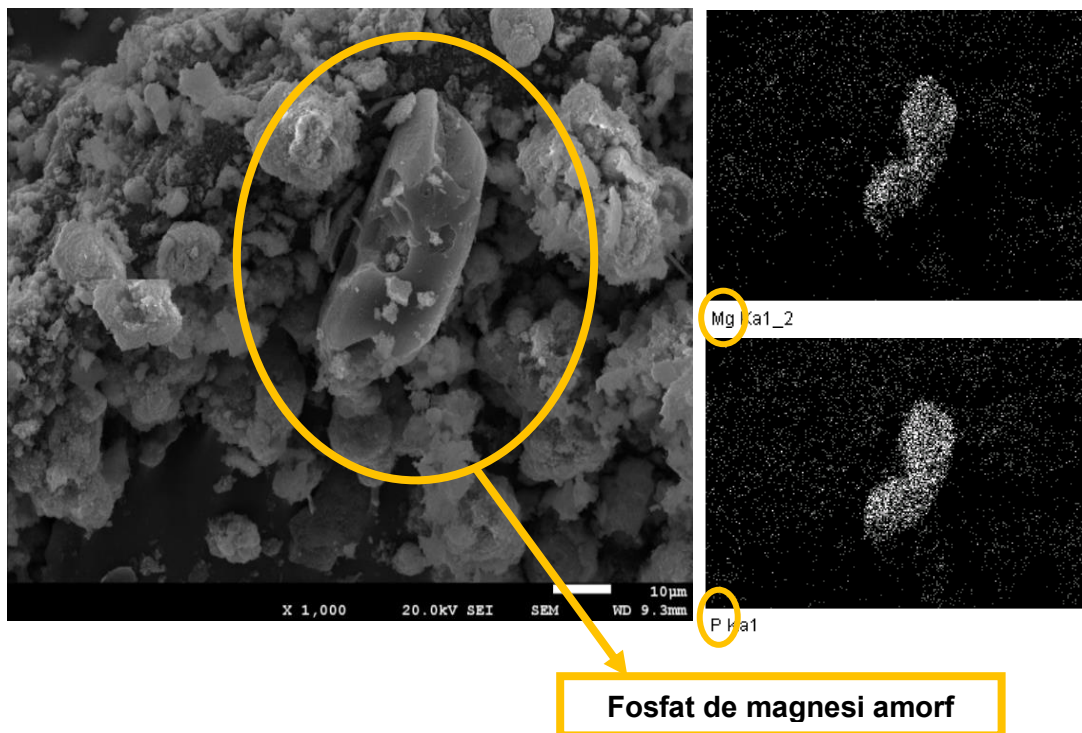


Figura 33: Microscòpia electrònica de rastreig

A la Taula 9 es mostren les composicions en % promig en massa dels precipitats obtinguts en quatre dels experiments realitzats. En condicions estequiomètriques 1:1 ( $\text{MgO}:\text{PO}_4^{3-}$ ), corresponents als experiments 2 i 3 de la Taula, hi ha un percentatge similar de Mg, Ca i P. En condicions estequiomètriques 3:1, amb la Zeolita NaP-P1 (experiment 4) s'ha reduït el percentatge de P i Mg present, i Ca es manté pràcticament constant. Amb la Zeolita NaP no es troben traces de fòsfor, i el percentatge de magnesi i calci no arriba al 1%.

Les quantitats de Si i Al s'han mantingut constants entre  $18\pm 3\%$  i  $10\pm 2\%$  respectivament. A més a més, la zeolita NaP-P1 presenta una petita quantitat de ferro, que augmenta al afegir més quantitat de la zeolita al reactor.

	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe	Total
<b>Exp2</b>		53,2	3,6	3,1	9,4	19,6	3,9		2	2,2	3	100
<b>Exp3</b>		50	3,8	2,7	10,3	20,3	4,2		2,4	2,8	3,5	100
<b>Exp4</b>		47,9	5,9	1,3	9,6	17,4	1,3	0,3	2,9	2,7	10,7	100
<b>Exp5</b>	4,1	57,4	9,7	0,4	11,8	16			0,4	0,3		100

*Taula 9: Percentatge promig en massa dels diferents components dels precipitats obtinguts*

El promig de massa de tots els components també es mostra a la Figura 34 de forma més visual.

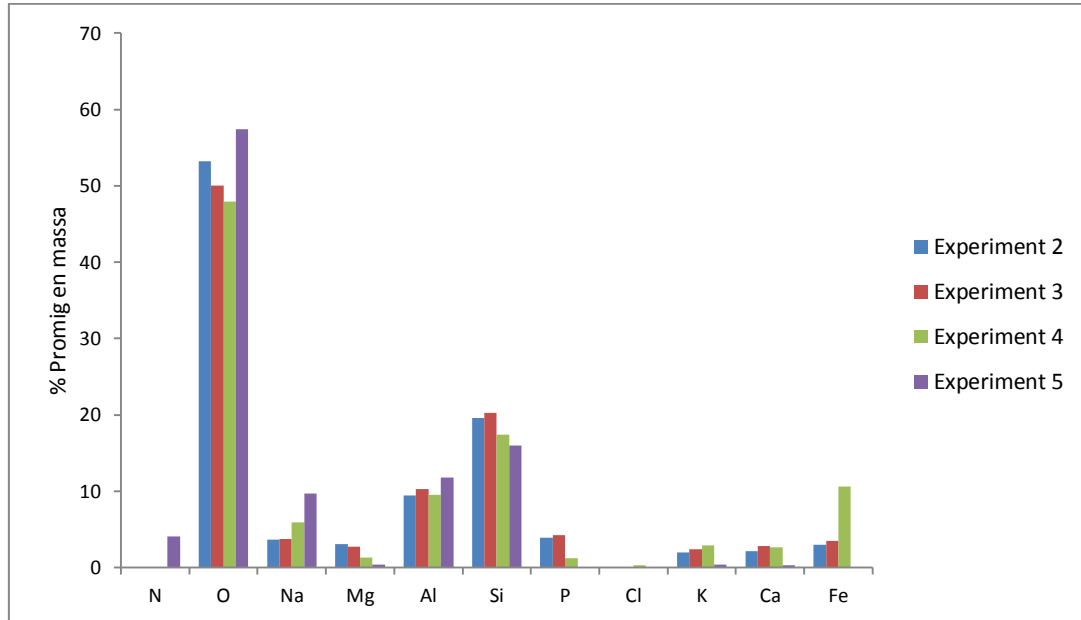
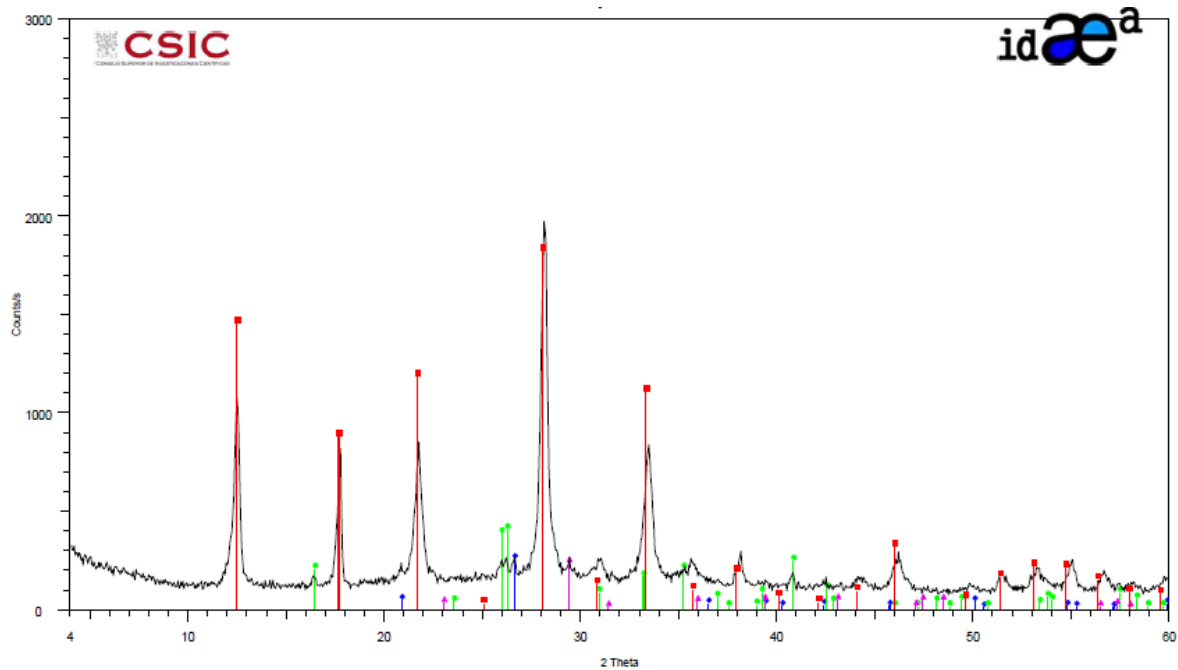


Figura 34: Percentatge promig en massa dels components presents a cada experiment

Finalment, a la Figura 35 es pot observar l'anàlisi de sòlids XRD o Difracció de Raigs X al primer experiment que es va realitzar.



- 00-046-1045 (\*) – Quartz, syn –  $\text{SiO}_2$
- 00-015-0776 (I) – Mullite, syn –  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
- 00-005-0586 (\*) – Calcite. Syn –  $\text{CaCO}_3$
- 00-039-0219 (C) – SodiumAluminumSilicateHydrate –  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

*Figura 35: Difracció de Raigs X del primer experiment (MgO/NaP-P1)*

La Difracció de Raigs X mostra la mateixa composició que la zeolita, però es troben també petits cristalls de carbonat de calci. No s'ha detectat amoni ni fosfat, perquè es troben en la seva estructura amorfa.



## 7. Estudi econòmic

En aquest apartat, es detallen els costos totals que ha suposat la realització d'aquest projecte. Aquests costos es distribueixen en diferents apartats: equips, material de laboratori, reactius, personal, anàlisi de les mostres sòlides o altres.

### 7.1. Equips

El cost dels equips utilitzats es calcularà en funció del cost d'amortització d'aquest, no a partir del cost total dels equips, seguint l'equació següent:

$$\text{Cost amortització} = \frac{\text{Cost equip}}{\text{Vida útil equip}} \times \text{Temps d'utilització de l'equip}$$

Equip	Cost equip (€)	Vida útil equip (anys)	Temps d'utilització equip (anys)	Amortització (€)
Reactor	1.000	10	1	100
Bomba peristàltica	1.634,50	10	1	326,9
Agitador	992 + 510	10	1	150,2
Controlador pH	541	5	1	108,2
Cromatògraf	26.889	15	0,165	295,75
<b>Subtotal</b>				<b>981,05</b>

Taula 10: Cost equips de laboratori

## 7.2. Material de laboratori

Material de laboratori	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
Matràs aforat 1.000mL	5	13,5	67,5
Matràs aforat 500mL	1	7,5	7,5
Matràs aforat 250mL	1	7,25	7,25
Micropipeta 5mL	1	150	150
Micropipeta 10mL	1	150	150
Micropipeta 100-1000µL	1	125	125
Tubs d'assaig	50	0,13	6,5
Vasos de precipitats 250mL	2	3,25	6,5
Vasos de precipitats 100mL	5	2,5	12,5
Vasos de precipitats 50mL	5	1,8	9
Vasos de precipitats 25mL	2	1,25	2,5
Espàtula	2	2,2	4,4
Matràs Kitasato	1	191,4	191,4
Embut Buchner	1	255,4	255,4
Vidre de rellotge	2	27,6	55,2
Xeringa 10mL	2	7,58	15,16
Parafilm	1	10	10
<b>Subtotal</b>			<b>1075,8</b>

Taula 11: Cost material de laboratori

## 7.3. Reactius

Reactiu	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O (1 kg)	1	50	50
NH <sub>4</sub> Cl (500g)	1	20	20
HCl (1 dm <sup>3</sup> )	1	12	12
MgO (500 g)	1	50	50
<b>Subtotal</b>			<b>132</b>

Taula 12: Cost reactius



## 7.4. Personal

Personal	Nombre d'hores	Cost/hora (€/h)	Cost total (€)
Planificació de l'experimentació	15	30	450
Experimentació	510	20	10.200
Anàlisi de dades	280	20	5.600
Redacció memòria	45	20	900
<b>Subtotal</b>			<b>17.150</b>

Taula 13: Cost treball personal

## 7.5. Anàlisi de les mostres sòlides

Tècnica d'anàlisi	Nombre de mostres	Nombre d'hores	Cost/mostra (€/u)	Cost/hora (€/h)	Cost total (€)
XRD	26		11,63		2.902,38
SEM/EDS	26	10		100,8	1.008
<b>Subtotal</b>					<b>3.910,38</b>

Taula 14: Cost anàlisi sòlids

## 7.6. Altres

Concepte	Unitats	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
Guants (caixa 100 u)	1	10,5	10,5
Aigua i electricitat			650
Filtres 0,2nm	500	3	1.500
<b>Subtotal</b>			<b>2.160,50</b>

Taula 15: Cost altres

## 7.7. Cost total del projecte

EQUIPS	981,05 €
MATERIAL DE LABORATORI	1.075,8 €
REACTIUS	132 €
PERSONAL	17.150 €
ANÀLISI DE LES MOSTRES SÒLIDES	3.910,38 €
ALTRES	2.160,5 €
<hr/>	
TOTAL BRUT	25.409,73 €
I.V.A. (21%)	5.336,05 €
<hr/>	
<b>COST TOTAL:</b>	<b>30.745 €</b>

## **8. Impacte ambiental**

### **8.1. Residus generats al laboratori**

En aquest projecte s'ha treballat amb concentracions molt diluïdes i les mostres han estat sempre filtrades degut a la sensibilitat dels equips utilitzats. Generalment els residus s'han abocat a l'aixeta, excepte en el cas de l'espectrofotòmetre que s'ha fet servir Vanadi per a la detecció dels fosfats presents. Les mostres analitzades amb aquest reactiu han estat abocades al bidó de residus metàl·lics.

També, la valoració de bicarbonat amb l'àcid clorhídric ha generat residus àcids que s'han abocat al bidó d'àcids i bases.

### **8.2. Impacte a escala mundial**

L'impacte ambiental d'aquest projecte a escala global és força positiu. Tot i haver estat realitzat a petita escala, s'ha aconseguit recuperar el fòsfor de l'aigua residual i reduir les concentracions de fòsfor i amoni pràcticament per complert. Malgrat tot, no s'ha aconseguit precipitar estruvita.

La precipitació del fòsfor en forma de fosfats de magnesi també pot tenir una potencial aplicació com a fertilitzant, però no és un precipitat pur, fent necessaris tractaments previs abans de ser abocat al sòl, i tampoc conté nitrogen, nutrient fonamental en la composició dels fertilitzants.



## 9. Conclusions

En base als resultats obtinguts en aquest projecte, s'han extret les següents conclusions:

1. Addicionar reactius en diferents etapes de l'experiment no influeix considerablement en el percentatge eliminat d'amoni i fosfat. Es considera la millor opció abocar ambdós reactius alhora, per estalviar temps i reduir el consum energètic.
2. El fosfat i l'amoni no precipiten junts. El percentatge eliminat de fosfats és per precipitació en forma de fosfats de calci i magnesi amorfs, i el percentatge d'eliminació d'amoni es produeix quan s'afegeix la zeolita per mecanisme de bescanvi iònic.
3. La fixació de pH per promoure la precipitació del fosfat junt amb l'amoni com a estruvita i per obtenir un percentatge d'eliminació d'amoni més gran no ha donat, en general, bons resultats. La precipitació dels fosfats de calci i magnesi es veuen afavorits a pH alcalins, i al fixar el pH aquest disminueix, disminuint alhora la precipitació dels fosfats i creixent la seva concentració en dissolució. A més a més, el baix percentatge extra eliminat d'amoni no compensa aquesta situació.
4. La relació estequiomètrica de 3:1 ( $\text{MgO}:\text{PO}_4^{3-}$ ) ha millorat l'eficiència d'eliminació dels fosfats un  $33\pm 8\%$  respecte la relació 1:1 que s'ha fet servir als primers experiments. També, l'excés de zeolita respecte la seva capacitat d'adsorció ha incrementat el percentatge d'eliminació d'amoni en un  $28\pm 3\%$ .
5. La utilització de diferents zeolites no ha augmentat el percentatge d'eliminació d'amoni, ni ha propiciat la precipitació d'estruvita.
6. A condicions estequiomètriques 3:1 es treballa en excés de MgO. Amb l'optimització del procés, s'ha determinat que es necessita la meitat de quantitat que s'ha calculat sota aquesta condició per obtenir els mateixos resultats.
7. Es necessita un mínim de 70g de Zeolita 3AH-38 per eliminar el 90% d'amoni residual.
8. El calci ha determinat totalment el precipitat format, impeding la formació d'estruvita. Una possible opció seria incrementar la concentració de bicarbonat per afavorir la precipitació del calci en carbonat càlcic, reduint la seva concentració en dissolució.



## 10. Agraïments

Dins d'aquest apartat vull dedicar el meu agraïment a totes aquelles persones i entitats que durant els vuit últims mesos de treball m'han ajudat a tirar endavant aquest projecte i, en especial a:

José Luis Cortina, per la seva atenció quan vaig plantejar-me per primer cop la possibilitat fer el treball de fi de grau sobre aquest tema, perquè va saber motivar-me i aclarir els meus dubtes, la qual cosa influir de forma molt positiva en la meva decisió final.

Al César Valderrama, el tutor d'aquest projecte, per haver-me ofert l'oportunitat de participar en aquest treball i consultar-li sobre la marxa els aspectes que podia millorar.

Al Mehrez Hermassi, per la seva absoluta dedicació a la realització d'aquest projecte, sense limitacions en el temps, perquè sempre ha estat pendent d'atendre i resoldre qualsevol consulta i per els seus consells.

Als meus companys de laboratori, la Mònica, el Marc i la Laura, per la seva ajuda i bona predisposició per donar-me un cop de mà en les nombroses hores de laboratori que hem compartit junts.

A la meva família, que m'ha recolzat en els moments de desànim i m'han donat l'energia i l'empenta necessàries per arribar al final i gaudir del que estava fent malgrat l'esforç que en alguns moments ha suposat per mi el fet de compatibilitzar aquest projecte amb un treball a jornada completa durant els últims mesos.

Així mateix, agrair a les entitats que han finançat el projecte: Waste2Product Project (CTM2014-57302-R), el Ministeri de Ciència i Innovació (MINECO, Espanya) i el Govern Català (Ref. Projecte 2014SGR050).

També, a les Aigües de Barcelona pel subministrament d'aigües residuals de l'EDAR del Prat.

A tots vosaltres... gràcies!!!





## 11. Bibliografia

- [1] Dana Cordell and Stuart White - Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security. *Institute for Sustainable Futures, University of Technology, PO Box 123 Sydney, Australia*, (2011).
- [2] Michael Obersteiner, Josep Peñuelas, Philippe Ciais, Marijn van der Velde and Ivan A. Janssens - The phosphorus trilemma. *Nature geosciences*, Vol 6, p. 897-898, (2013).
- [3] Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. - The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environment Change*, 19, p.292-305, (2009).
- [4] Luz E. de-Bashan, Yoav Bashan - Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer. *Environmental Microbiology Group, Center for Biological Research of the Northwest (CIB), P.O. Box 128, La Paz, B.C.S. 23000, Mexico*, (2004).
- [5] Cervantes F.J - Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution. *IWA Publishing, London*, (2009).
- [6] U.S. EPA, United - Manual Nitrogen Control. *State Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C.*, EPA/625/R-93/010, (1993)
- [7] Gijzen, H.J. y Mulder, A. - The nitrogen cycle out of balance. *Water* 21 8, p. 38–40 (2001).
- [8] Wolfe, A.H. y Patz, J.A. - Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio*. 31, p. 120-125, (2002).
- [9] Fwetrell, L. - Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environ. Health Perspec.* 112, p. 1371-1374, (2004).
- [10] Gupta, S.K., Gupta, R.C., Gupta, A.B., Seth, A.K., Bassin, J.K., Gupta, A. - A recurrent acute respiratory infections in areas with high nitrate concentrations in drinking waters. *Environ. Health Perspect.* 108, p. 363-366, (2000).
- [11] Sostenibilitat, Secretaria de Medi Ambient. Què és una depuradora? [En línia] Generalitat de Catalunya. [Citat el: 15/8/2016]  
<http://www.gencat.cat/mediamb/ea/virtual/balaguer.htm>
- [12] Capítol 3: Tecnologies de tractament [En línia] Universitat de Girona. [Citat el: 15/8/2016]  
[http://www3.udg.edu/publicacions/vell/electroniques/gestio\\_aigues\\_residuals/pag/capitol3.htm](http://www3.udg.edu/publicacions/vell/electroniques/gestio_aigues_residuals/pag/capitol3.htm)

- [13] Laura Pastor Alcañiz – Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita. *Tesis doctorado por la Universidad Politécnica de Valencia*, p. 6-18, (2008).
- [14] Sónia G. Barbosa, Luciana Peixoto, Brendo Muelman, Maria Madalena Alves, Maria Alcina Pereira – A design of experiments to assess' phosphorus removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. CEB – *Centre of Biological Engineering, University of Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal*, (2016).
- [15] Brock, T. - Biology of microorganisms. *7th Edition. Editorial Prentice-Hall International*, (1994).
- [16] Nitrificació – Desnitrificació [En línia]  
Agència de Residus a Catalunya [Citat el: 5/9/2016]  
<http://www.arc.cat/ca/altres/purins/guia/pdf/fitxa5.pdf>
- [17] Nuray Karapinar - Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solution. *General Directorate of Mineral Exploration and Research, technology Department, 06800 Ankara, Turkey*, (2009).
- [18] Busse, L.B., Venrick, E.L., Antrobus, R., Miller, P.E., Vigilant, V., Silver, M.W., Mengelt, C., Mydiarz, L. y Prezelin, B.B. - Domoic acid in phytoplankton and fish in San Diego, CA. *Harmful Algae*.5,p. 91-101, (2006).
- [19] Zuohao Ma, Qian Li, Qinyan Yue\*, Baoyu Gao, Wenhong Li, Xing Xu, Qianqian Zhong - Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheatstraw. *Shandong Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, 250100 Jinan, PR China*, (2011).
- [20] D. Crutchik and J. M. Garrido - Struvitecrystallization versus amorphousmagnesiumandcalciumphosphateprecipitationduringthetreatment of a saline industrial wastewater. *Water Science & Technology*, (2011).
- [21] Nuria Martí Ortega – Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process. *Universitat de València, Grau en Enginyeria Química*, p. 78-81, (2002).
- [22] J.A. Wilsenach, C.A.H. Schuurbijs, M.C.M. van Loosdrecht - Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Delft University of Technology, Department of Biotechnology, Julianalaan 67, 2628BC, Delft, The Netherlands*, (2006).

- [23] Warmadewanthi, & Liu, J. C. - Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. *Separation and Purification Technology*, 64(3), p. 368–373, (2009).
- [24] Montalvo, S., Guerrero, L., Borja, R., Sánchez, E., Milán, Z., Cortés, I., & Angeles de la la Rubia, M. - Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. *Applied Clay Science*, 58, p. 125–133, (2012).
- [25] Arslan, A., & Veli, S. - Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3), p. 393–398, (2012).
- [26] Karapinar, N. - Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 1186–1191, (2009).
- [27] Xiaodong Ji, Mulan Zhang, Yujie Wang, Yichu Song, Yaoyao Ke, Yunqi Wang - Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. *School of soil and water conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083, PR China*, (2014).
- [28] L. Lin, Z.F. Lei, L. Wang, X. Liu, Y. Zhang, C.H. Wan, D.J. Lee, J.H. Tay - Adsorption mechanisms of high levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, 103 (2013) 15–20, (2012).
- [29] S. Sutyono<sup>1</sup>, Luluk Edahwati, Dyah Suci Perwitasari, Stefanus Muryanto, J. Jamari and Anatasius P. Bayuseno – SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF STRUVITE FAMILY CRYSTALS BY AN AQUEOUS PRECIPITATION METHOD - *Department of Chemical Engineering, University of Pembangunan Nasional "Veteran" Jatim*, (2016).
- [30] Zhang B-H, Wu D-Y, Wang C, He S-B, Zhang Z-J and Kong H-N. - Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *J Environ Sci (China)* 19:540–545, (2007).
- [31] Haiming Huang, Dean Xiao, Rui Pang, Congcong Han, Li Ding - Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, PR China*, (2014).
- [32] Wendong Tao, Kazi P. Fattah, Matthew P. Huchzermeier - Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *College of Environmental Science and Forestry, State University of New York, 1 Forestry Drive, Baker 402, Syracuse, NY 13210, USA*, (2015).